Journal für praktische Chemie

N. F. Band 154, Heft 3–5 6. Dezember 1939

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Die Assoziation der Nitrotoluole

Von **Walter Hückel** und **Maria v. Schalscha-Ehrenfeld**

(Eingegangen am 28. September 1939)

Durch die Untersuchungen von Davy und Sidgwick[1]) ist bekannt, daß die kryoskopisch bestimmten Molekulargewichte von Nitrobenzol in Cyclohexan viel größer sind und viel stärker mit der Konzentration ansteigen als in Benzol. Dieser viel größeren Assoziation entspricht aber nicht ein abnormes Verhalten der Lösungen in Cyclohexan hinsichtlich der dielektrischen Polarisation; wie Jenkins und Sutton[2]) gefunden haben, nimmt das Moment des Nitrobenzols in Cyclohexan mit steigender Konzentration in ungefähr dem gleichen Maße ab wie in Benzol. Die Bildung von Assoziaten mit kleinerem Moment schreitet daher in beiden Lösungsmitteln mit steigender Konzentration in gleicher Weise vor; von einem Einfluß der nach den kryoskopischen Messungen vorhandenen starken Assoziation in Cyclohexan ist hier nichts zu merken.

Weiter hat G. Berger[3]) durch ebullioskopische Messungen festgestellt, daß Nitrobenzol in siedendem Benzol nur etwa halb so stark assoziiert ist wie α-Nitronaphthalin, obwohl letzteres ein etwas kleineres Dipolmoment hat und die α-ständige Nitrogruppe durch den benachbarten Ring etwas abgeschirmt erscheint. Berger kommt daher zu dem Schluß, daß hier der Dipolcharakter bei der Assoziation nur eine untergeordnete Rolle spielt, sich also nicht die Dipole $-\overset{+}{N}O_2^-$ aneinander lagern, sondern vielmehr der Zusammenhalt der Assoziate im

[1]) J. chem. Soc. London **1933**, 282.
[2]) J. chem. Soc. London **1935**, 609.
[3]) Z. physik. Chem., Abt. B, **22**, 283 (1933); **28**, 95 (1935).

wesentlichen durch Kräfte bewirkt wird, welche die im Assoziat aufeinanderliegenden scheibchenförmigen Ringe aufeinander ausüben. Letztere sind beim Naphthalinring wegen dessen größerer Polarisierbarkeit größer als beim Benzolring, daher die stärkere Assoziation beim α-Nitronaphthalin[1]).

Bei anderen Nitroverbindungen, nämlich bei den isomeren Chlornitrobenzolen, Nitrophenolen und Nitroanilinen, hat dagegen Berger ein Zusammengehen der ebullioskopisch festgestellten Assoziation mit dem Dipolmoment gefunden.

Bei dieser Sachlage kann die Frage, welche konstitutiven Eigentümlichkeiten für die Assoziation von Nitroverbindungen verantwortlich zu machen sind, noch keineswegs als geklärt gelten. Deswegen kann man sich von jeder Erweiterung des Beobachtungsmaterials einen Fortschritt versprechen. Zur Untersuchung wurden die drei Nitrotoluole gewählt, deren Dipolmomente deutlich verschieden sind:

$$o = 3{,}8\ D, \qquad m = 4{,}2\ D, \qquad p = 4{,}5\ D.$$

Mit ihnen wurden kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Cyclohexan und Benzol ausgeführt, beim p-Nitrotoluol auch ebullioskopische Bestimmungen. Zum Vergleich wurde ferner das α-Nitronaphthalin herangezogen, das in Ergänzung der Versuche von Berger kryoskopisch in Benzol, ferner kryoskopisch und ebullioskopisch in Cyclohexan untersucht wurde.

Alle drei Nitrotoluole verhalten sich vollkommen gleich. Die Molekulargewichte der Isomeren in Benzol fallen bei den verschiedenen Konzentrationen praktisch zusammen, die gleiche Übereinstimmung besteht in Cyclohexan. In Cyclohexan ist der Anstieg des Molekulargewichts viel stärker als in Benzol. Im Vergleich mit Nitrobenzol ist der verhältnismäßige Anstieg in Benzol praktisch derselbe, in Cyclohexan ist er bei den Nitrotoluolen ein wenig größer. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Größe des Dipolmoments den Assoziationsgrad der drei Nitrotoluole nicht bestimmt.

Das α-Nitronaphthalin zeigt kryoskopisch in Benzol einen deutlichen stärkeren Anstieg des Molekulargewichts mit

[1]) Auf die von Berger a. a. O. gegebene ins einzelne gehende Deutung braucht man sich nicht festzulegen.

der Konzentration als das Nitrobenzol. Innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,3 bis 0,6 Mol/1000 g steigt das Molekulargewicht des α-Nitronaphthalins (normal 173) von 183 auf 200, also um 10 %, das Molekulargewicht des Nitrobenzols (normal 123) von 129 auf 137, also nur um 6,5 %. In Cyclohexan ist der Anstieg beim α-Nitronaphthalin wie bei allen anderen Nitroverbindungen sehr erheblich; ein genauer Vergleich ist aber nicht möglich, weil den Bestimmungen durch die geringe Löslichkeit des α-Nitronaphthalins in schmelzendem Cyclohexan schon bei ungefähr 0,1 Mol/1000 g eine Grenze gesetzt ist. In siedendem Cyclohexan haben der Assoziationsgrad und seine Änderung mit der Konzentration ungefähr dieselben Werte wie in gefrierendem Benzol. Sie steigen viel stärker mit der Konzentration an als in siedendem Benzol. Die von Berger auf ebullioskopischem Wege gemachte Feststellung, daß α-Nitronaphthalin in Benzol stärker assoziiert als Nitrobenzol, wird auf kryoskopischem Wege bestätigt.

Messungen

Die kryoskopischen Messungen wurden in einer Beckmann-Apparatur mit eingeschliffenem Thermometer vorgenommen, die ebullioskopischen Messungen in dem Differential-Siedegerät von Swietoslawski[1]). Dem Einfluß wechselnden Barometerstandes auf den Siedepunkt konnte durch Vergleich mit einem Mikrosiedegerät nach Rieche[2]), in dem das reine Lösungsmittel sieden gelassen wurde, Rechnung getragen werden.

Stoffe. Reinstes Benzol von Merck, z. A. und Molekulargewichtsbestimmung, wurde über P_2O_5 getrocknet und destilliert. Schmp. 5,4°.

Cyclohexan durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure gereinigt, mit Natronlauge und Wasser gewaschen, über Phosphorpentoxyd und Natrium destilliert, Schmp. 5,9°.

o-, m-, p-Nitrotoluol, reinste Präparate von Schering-Kahlbaum.

α-Nitronaphthalin: Präparat von de Haen, z. A., aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 59,5°.

---

[1]) Z. phys. Chem. **130**, 287 (1927); Ebulliometry, Krakau **1936**, S. 6.
[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2181 (1926).

Der Rechnung wurden folgende Konstanten zugrunde gelegt:

	Benzol	Cyclohexan
Kryoskopische Konstante . . .	5,12	20
Ebullioskopische Konstante . .	2,61	2,7

Kryoskopische Messungen

p-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-‰	Δt	M
17,2072	0,1246	0,05288	0,278	133,4
	0,2676	0,1136	0,580	137,3
	0,4124	0,175	0,877	139,9
	0,6319	0,2682	1,310	143,5
	0,9667	0,4103	1,941	148,2
	1,3325	0,5657	2,583	153,5
	1,6731	0,71	3,149	158,0

p-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1.	14,9335	0,1922	0,09398	1,810	142,2
		0,3971	0,1941	3,443	154,5
		0,6375	0,3117	5,005	170,6
2.	15,28	0,1749	0,08356	1,60	143,1
3.	13,9927	0,3623	0,1891	3,318	156,1
		0,4994	0,2605	4,388	162,7

m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

18,10	0,1136	0,0458	0,249	129,1
	0,2840	0,1145	0,612	131,3
	0,4893	0,1973	0,987	140,2
	0,7144	0,2881	1,411	143,2
	1,0359	0,4177	2,010	145,8
	1,3873	0,5594	2,602	150,8

m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1.	14,5298	0,1104	0,0555	1,092	139,2
		0,2167	0,1089	2,067	144,3
		0,3288	0,1652	2,975	152,1
		0,4113	0,2066	3,557	159,1
2.	15,0140	0,1016	0,0494	0,979	138,3
		0,2105	0,1024	1,936	144,9
		0,3103	0,1509	2,756	150,0
		0,4463	0,217	3,748	158,6

m-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Benzol

16,9678	0,1722	0,0741	0,388	133,9
	0,4673	0,201	0,990	142,4
	0,6238	0,2684	1,320	142,6
	0,7904	0,340	1,648	144,7
	1,0754	0,4625	2,220	146,1
	1,5059	0,6479	3,029	150,0

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-‰	Δt	M
o-Nitrotoluol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan				
1. 14,6122	0,3103	0,155	2,823	150,5
	0,6966	0,348	5,628	169,4
2. 15,5352	0,1601	0,0752	1,471	140,2
	0,2930	0,1377	2,547	148,2
	0,4636	0,2178	3,752	159,1
	0,5731	0,2693	4,467	165,2
α-Nitronaphthalin. Kryoskopische Messungen in Benzol				
1. 17,1382	0,4721	0,1592	0,810	174,1
	0,9193	0,3101	1,509	182,0
	1,4176	0,4783	2,180	194,3
	1,8879	0,6368	2,808	200,8
2. 15,3117	0,2877	0,1086	0,576	167,0
	0,7266	0,2744	1,338	181,6
	0,7904	0,2984	1,446	182,8
α-Nitronaphthalin. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan				
1. 13,6436	0,2617	0,1109	2,062	186,1
2. 13,9240	0,1612	0,06696	1,305	177,5
3. 12,5340	0,1172	0,05406	1,107	169,0
	0,2623	0,121	2,297	182,2

Ebullioskopische Messungen

Die einzelnen Spalten bedeuten:

t-Flüssigkeit: Stellung des Beckmann-Thermometers, das sich in dem ersten Rohr befindet, gegen das die Flüssigkeit, durch den Dampf mitgerissen, geschleudert wird; sie gibt die Temperatur der Flüssigkeit an.

t-Dampf: Stellung des Beckmann-Thermometers im zweiten Rohr, das nur von Dampf umspült ist. Bei gleichmäßigem lebhaften Sieden der Flüssigkeit muß sie, konstanten Barometerstand vorausgesetzt, bei den verschieden konz. Lösungen konstant sein, wenn der gelöste Stoff nicht flüchtig ist. Systematische Änderungen zeigen daher Flüchtigkeit des gelösten Stoffes an. Aus den nachstehend aufgeführten Messungsergebnissen zeigt sich, daß α-Nitronaphthalin mit siedendem Cyclohexan kaum flüchtig ist, während die Nitrotoluole mit Benzol und Cyclohexan etwas flüchtig sind. Gleichwohl läßt sich die Assoziation als Funktion der Konzentration einwandfrei ermitteln.

Rieche-Vergleich. Stellung des Beckmann-Thermometers im gleichzeitig siedenden Rieche-Apparat. Das Sieden der reinen Flüssigkeit in diesem Apparat ist außerordentlich gleichmäßig. Veränderungen in der Stellung des Thermometers zeigen daher sehr genau den Einfluß des sich im Verlaufe einer Versuchsreihe ändernden Barometerstandes auf den Siedepunkt an. Diese Änderung wird bei der Berechnung von Δt berücksichtigt.

Δt berechnet sich danach auf folgende Weise:

t-Flüssigkeit-Lösung gemessen zur Zeit 2 z. B. 1,090	t-Flüssigkeit, rein zur Zeit 1 0,845	= 0,245
Davon ab:		
Rieche-Vergleich gemessen zur Zeit 2 z. B. 1,932	Rieche-Vergleich zur Zeit 1 1,920	= 0,012
		0,233

p-Nitrotoluol. Ebullioskopische Messungen in Benzol
Lösungsmittel = 206,67 g

Substanz in g	Konz. in Mol-‰	t Flüssigkeit	t Dampf	Rieche-Vergleich	Δt	M
—	—	0,518	0,572	0,857	—	—
4,4356	0,1567	0,918	0,650	0,864	0,393	140,9
8,7332	0,3086	1,292	0,660	0,882	0,749	145,6
12,4949	0,4414	1,610	0,742	0,890	1,059	147,3
		Lösungsmittel = 206,64 g				
—	—	0,059	0,110	0,408	—	—
2,5482	0,0900	0,288	0,164	0,402	0,235	135,4
7,5996	0,2685	0,737	0,251	0,409	0,677	140,2
10,1032	0,3569	0,950	0,295	0,411	0,888	142,0
12,5996	0,4452	1,160	0,346	0,419	1,090	144,3

p-Nitrotoluol. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan
Lösungsmittel = 185,16 g

—	—	0,239	0,552	0,992	—	—
2,5172	0,09926	0,508	0,635	0,995	0,266	138,0
5,0480	0,1991	0,756	0,705	1,000	0,509	144,7
7,5927	0,2994	0,985	0,647	0,999	0,739	149,9
10,0587	0,3966	1,200	0,678	0,992	0,961	152,7
15,0398	0,593	1,582	0,785	0,992	1,343	163,3

Substanz in g	Konz. in Mol-‰	t Flüssigkeit	t Dampf	Rieche-Vergleich	Δt	M
		Lösungsmittel = 182,60 g				
—	—	0,210	0,545	0,997	—	—
2,4690	0,0987	0,480	0,560	0,996	0,271	134,7
4,9573	0,1981	0,738	0,643	1,000	0,525	139,6
7,4555	0,298	0,970	0,712	0,998	0,761	144,8
9,9734	0,3987	1,189	—	1,000	0,976	151,1
14,8779	0,5947	1,578	0,924	0,997	1,368	160,8
α-Nitronaphthalin. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan						
		Lösungsmittel = 190,63 g				
—	—	0,845	1,565	1,920	—	—
2,7934	0,085	1,090	1,598	1,932	0,233	169,8
4,0550	0,123	1,188	1,562	1,932	0,331	173,6
6,4285	0,195	1,363	1,572	1,935	0,503	181,0
8,5594	0,2596	1,515	1,580	1,938	0,652	186,0

Anhang

Messungen am trans-β-Dekalol, Schmp. 75° und α-Fenchol, Schmp. 47°

Die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Alkohole wurden im Hinblick auf andere Arbeiten ausgeführt. Diese sollten die Erforschung von Zusammenhängen zwischen den aus klassischen Molekulargewichtsbestimmungen hergeleiteten Assoziationsgraden und den aus dielektrischen Messungen sich ergebenden Assoziationen bei Alkoholen zum Ziel haben. Die ebullioskopische Messung am trans-β-Dekalol (Sdp. 240°) sollte insbesondere noch erkennen lassen, inwieweit Molekulargewichtsbestimmungen von Alkoholen, deren Siedepunkt über 200° liegt, durch die Flüchtigkeit der Alkohole gefälscht werden können. Es zeigt sich aus dem Gang des im Dampf befindlichen Beckmann-Thermometers, daß die Flüchtigkeit mit Benzol recht gering ist, mit Cyclohexan ist sie deutlich größer.

Die Assoziation des α-Fenchols in Benzol ist bemerkenswerterweise die gleiche wie die des Isoborneols[1]). Man darf aber daraus nicht schließen, daß die Konfiguration des α-Fenchols der des Isoborneols entspricht, denn beim α-Fenchol liegen die räumlichen Verhältnisse infolge der gem.

[1]) W. Biltz, Z. phys. Chem. **27**, 529 (1898).

Dimethylgruppe anders als in der Borneolreihe. Am Modell läßt sich erkennen, daß durch das cis-ständige Methyl dieser Gruppe etwa dieselbe Abschirmung des Hydroxyls erreicht wird wie beim exo-ständigen Hydroxyl des Isoborneols durch ein Methyl der gem. Dimethylgruppe in der Brücke.

Trans-β-Dekalol 75°. Ebullioskopische Messungen in Benzol

Substanz in g	Konz. in Mol-‰	t Flüssigkeit	t Dampf	Rieche-Vergleich	Δt	M
		Lösungsmittel = 204,86 g				
—	—	0,359	0,417	0,703	—	—
1,1252	0,0357	0,440	0,424	0,699	0,085	168,7
2,3193	0,0735	0,527	0,428	0,695	0,176	167,9
3,6256	0,1149	0,625	0,440	0,688	0,281	164,4
4,8645	0,1542	0,697	0,439	0,670	0,371	167,1
7,4308	0,2355	0,891	0,455	0,665	0,570	166,1
		Lösungsmittel = 208,14 g				
—	—	0,638	0,680	0,995	—	—
5,0121	0,1564	1,023	0,721	1,006	0,374	168,0
7,7870	0,2430	1,240	0,750	1,009	0,588	167,8

Trans-β-Dekalol 75°. Ebullioskopische Messungen in Cyclohexan.

		Lösungsmittel = 187,05 g				
—	—	0,217	0,598	0,924	—	—
1,2812	0,0445	0,350	0,634	0,932	0,125	148,0
2,7687	0,0961	0,492	0,668	0,940	0,259	154,3
4,0567	0,1409	0,610	0,699	0,948	0,369	158,7
5,4591	0,1895	0,725	0,730	0,951	0,481	163,9
6,7057	0,2328	0,836	0,815	0,968	0,575	168,4
9,2970	0,3228	1,056	—	0,988	0,775	173,2
		Lösungsmittel = 185,62 g				
—	—	0,270	0,600	0,982	—	—
1,2378	0,0433	0,398	0,623	0,985	0,125	144,0
2,8559	0,0999	0,552	0,650	0,987	0,277	150,0
5,7174	0,2000	0,811	0,705	0,993	0,530	157,0
6,9812	0,2442	0,920	0,733	0,997	0,635	160,0
9,4977	0,3323	1,105	0,795	0,990	0,827	167,1

α-Fenchol. Kryoskopische Messungen in Benzol

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-‰	Δt	M
1. 15,6087	0,1133	0,04713	0,250	148,7
	0,2766	0,1151	0,592	153,3
	0,4263	0,1773	0,872	160,4
	0,5701	0,2373	1,132	165,2
	0,8232	0,3425	1,574	171,5

α-Fenchol. Kryoskopische Messungen in Benzol (Fortsetzung)

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Konz. in Mol-‰	Δt	M
2. 15,3542	0,1580	0,0668	0,344	153,2
	0,2888	0,1222	0,618	155,9
	0,4652	0,1968	0,948	163,7

α-Fenchol. Kryoskopische Messungen in Cyclohexan

1. 13,4341	0,1557	0,0753	1,390	166,8
	0,2887	0,1396	2,315	185,6
	0,4343	0,2100	3,205	201,8
2. 15,177	0,1601	0,0685	1,265	166,7
	0,2928	0,1253	2,146	179,8
	0,4492	0,1922	2,967	199,5
	0,6115	0,2617	3,696	218,0
	0,8730	0,3737	4,740	242,6

Mitteilung aus dem Chemischen Staatsinstitut Hamburg,
Hansische Universität

Zur Charakterisierung und Herstellung des Epichinins und Epichinidins

[Zur Kenntnis der China-Alkaloide, XXXI. Mitteilung[1])]

Von **Paul Rabe** und **Helmut Höter**

(Eingegangen am 5. Oktober 1939)

Zur Gewinnung der Epibasen der China-Alkaloide stehen zwei Wege zur Verfügung, der ältere (weniger bequeme) durch Reduktion der China-Ketone[2]), also Umwandlungsprodukten der Alkaloide, der jüngere (bequemere) durch direkte Umlagerung der Alkaloide[3]).

Die beiden Epibasen der wichtigsten Reihe, der Chininreihe, sind zuerst[4]) auf dem zweiten Wege aufgefunden worden. Kocht man nämlich ein China-Alkaloid mit amylalkoholischem Kali, so entsteht ein Gemisch der vier zueinander gehörenden stereoisomeren Alkohole. Das so aus Chinin oder aus Chinidin entstehende Gemisch enthält Chinin, Chinidin, Epichinin und Epichinidin. Dieses Gemisch ließ sich in seine Bestandteile auf Grund folgender Eigenschaften zerlegen: es wurde abgetrennt zuerst das Chinin durch die Schwerlöslichkeit seines

---

[1]) XXX. Mitteilung: Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 263 (1939).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 67 (1908); Liebigs Ann. Chem. **492**, 242 (1932); Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2498 (1931). Außerdem Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 466 (1918).

[3]) Liebigs Ann. Chem. **492**, 242 (1932). Vgl. auch Liebigs Ann. Chem. **514**, 61 (1934).

[4]) Jüngst auch auf dem ersten Wege, vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 263 (1939).

neutralen d-Tartrats in Alkohol, dann das Chinidin durch die Schwerlöslichkeit seines sauren d-Tartrats in Wasser, endlich die beiden Epibasen gemeinsam durch die Schwerlöslichkeit ihrer sauren Chlorhydrate in absolutem Äthanol. Die Einzelisolierung der Epibasen beruht auf Unterschieden in der Löslichkeit der neutralen Dibenzoyl-d-tartrate (das Salz des Epichinins ist in siedendem Aceton und das Salz des Epichinidins in kaltem Äthanol schwer löslich).

Nun war es wünschenswert, die Charakterisierung dieser Epibasen zu vervollkommnen und dadurch sowohl ihre analytische Erkennung wie ihre präparative Herstellung zu erleichtern — dieses für ihre physiologische Prüfung[1]) und gegebenenfalls eine medizinische Verwendung, jenes für Fragen ihrer Synthese, sei es der künstlichen aus dem Chininon[2]), sei es der natürlichen in der Pflanze[3]).

Hierbei kam zu Hilfe eine besondere, bisher wenig beachtete Fähigkeit von China-Alkaloiden, nämlich die zur Assoziation, zur Bildung von Molekülen höherer Ordnung[4]). Es fiel mir nämlich ein neutrales Sulfat in die Hände, das die Epibasen im Verhältnis von 1:1 enthält und die Zusammensetzung $[C_{20}H_{24}O_2N_2.C_{20}H_{24}O_2N_2.H_2SO_4 + 6H_2O]$ hat. Das Salz besitzt großes Krystallisationsvermögen und löst sich bei Raumtemperatur etwa in der 4-fachen Menge Wasser. Es eignet sich besonders gut zur Abtrennung dieser Epibasen in den

---

[1]) Vgl. hierzu Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 144 (1917) die ersten vier Absätze.

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 263 (1939) berichtet über die so erzielten Fortschritte.

[3]) Hierauf wird erst später eingegangen werden. Indessen sei schon verwiesen auf die Arbeit von Wilhelm Dirscherl und Heinrich Thron, Liebigs Ann. Chem. **521**, 48 (1935).

[4]) Auf die Assoziation von Molekülen eines und desselben China-Alkaloids werde ich bei der Behandlung der Frage des „Alterns der Alkaloide", des behaupteten Rückgangs der therapeutischen Wirkung von Alkaloiden zurückkommen. Zu dieser Frage vgl. die Dissertation von Berthold Arendt, Hamburg 1923, „Zur Frage der Veränderung von wässerigen Alkaloidlösungen".

Die Assoziation von Molekülen zweier China-Alkaloide haben beobachtet Word u. Barret, Chemical News **45**, 6; **48**, 4 und O. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **241**, 259 (1887); **243**, 145 (1888).

Fällen, bei denen sie in annähernd äquivalenten Mengen vorliegen.

Was die einzelne Epibase angeht, so wurde aufgefunden als charakteristisches Salz für das Epichinin das neutrale Hydrobromid und für das Epichinidin das neutrale Rhodanid.

Die Anwendung dieser einfachen Salze gestattet leicht die Ausbringung erst des Epichinidins, dann des Epichinins aus dem Doppelsalz [1]).

Der C. F. Boehringer und Söhne G. m. b. H., Mannheim-Waldhof, insbesondere Herrn Dr. F. C. Engelhorn danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Epichinin-Epichinidin-sulfat

Dieses Doppelsulfat bildet sich bei Gegenwart von Wasser und scheidet sich aus wäßriger Lösung in farblosen, durchsichtigen, derben, harten Krystallen ab. Ihre Zusammensetzung ist: $(C_{20}H_{24}O_2N_2)(C_{20}H_{24}O_2N_2).H_2SO_4.6H_2O$.

0,2954 g Subst.: 0,1605 g $BaSO_4$. — 1,4321 g Subst. verloren i. V. über H_2SO_4 0,1790 g H_2O.

$(C_{40}H_{28}O_4N_4).H_2SO_4.6H_2O$ (854,57)	Ber. H_2SO_4	11,41	H_2O	12,65
	Gef. „	11,47	„	12,49

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = + 38,5° (c = 0,5909, l = 2, α = + 0,455)

Das Salz verwittert nicht an der Luft. Sein Schmelzpunkt ist von der Art des Erhitzens abhängig; in ein Bad von 95° gebracht, sintert es gegen 100°, schmilzt bei 101—103° und schäumt bei etwa 115° auf. Es löst sich in heißem Wasser leicht und scheidet sich beim Abkühlen langsam (Bildung eines Doppelsalzes) ab. Daher empfiehlt sich Animpfen und Rühren. Bei Raumtemperatur löst sich 1 Teil Salz in etwa 4 Teilen

---

[1]) Man benutzt zuerst die Schwerlöslichkeit des neutralen Epichinidin-rhodanids $C_{20}H_{24}O_2N_2.HCNS$ in Äthanol, dann die erheblich geringere Löslichkeit des neutralen Epichinin-hydrobromids $C_{20}H_{24}O_2N_2.HBr + 3H_2D$ in Wasser gegenüber dem neutralen Epichinidin-hydrobromid.

Wasser. In Äthanol löst es sich spielend und kommt auf Zusatz von Wasser in jener Krystallform wieder heraus, ein Verhalten, das zur raschen Charakterisierung dienen kann.

Über die Abscheidung jeder der beiden Basen aus dem Doppelsalz vgl. unten.

Das neutrale Epichinin-hydrobromid (Monohydrobromid) löst sich nicht leicht in Wasser und eignet sich daher zur Isolierung des Epichinins. Es kommt aus Wasser in derben Krystallen der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}O_2N_2).HBr.3H_2O$.

0,5920 g Subst.: 0,2420 g AgBr. — 0,3154 g Subst. verloren i. V. über H_2SO_4 0,0362 g H_2O.

$(C_{20}H_{24}O_2N_2).HBr + 3H_2O$ (459,17)	Ber. Br 17,40	H_2O 11,72
	Gef. „ 17,40	„ 11,48

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = + 32,9° ($c = 0{,}7592$, $l = 2$, $\alpha = +0{,}50°$)

Das wasserhaltige Salz vom Schmp. 71—77° (Aufschäumen um 108°) ist in heißem Wasser sehr leicht löslich, in Wasser von Raumtemperatur im Verhältnis von 1 Teil auf etwa 14 Teilen und in Äthanol sehr leicht löslich.

Das neutrale Epichinin-rhodanid $C_{20}H_{24}O_2N_2.HCNS$ ist in Äthanol leicht löslich und scheidet sich aus wäßrigen Lösungen ölig ab.

Epichinidin

Zu der früheren Beschreibung[1]) dieser Base fügen wir hinzu: Wie aus Äther, so läßt sie sich auch aus Essigester (und zwar besser noch) umkrystallisieren. Man löst sie in der doppelten Menge heißem Essigester und erhält filzige, glänzende Nädelchen. Sein Schmelzpunkt ist 113°.

Das Mono-hydrobromid des Epichinidins: aus Wasser farblose, gedrungene Krystalle der Zusammensetzung $(C_{20}H_{24}O_2N_2).HBr + 1H_2O$. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen um 240°, höher erhitzt Aufschäumen. In Wasser bei Raumtemperatur 1 Teil in 3,4 Teilen löslich.

0,4657 g Subst.: 0,0195 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_2N_2.HBr + 1H_2O$ (423,14)	Ber. H_2O 4,26	Gef. H_2O 4,18

Das Monorhodanid des Epichinidins kommt aus Äthanol oder aus wäßrigem Äthanol in farblosen Krystallen

[1]) Liebigs Ann. Chem. **492**, 261 (1932).

der Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_2N_2.HCNS$. — Bereitet man es aus der Base und Rhodan-ammonium in alkoholischer Lösung, so tut man gut, das entstehende NH_3 mit Alkoholdämpfen zu entfernen.

0,7976 g Subst.: 0,3470 g AgCNS.

$C_{20}H_{24}O_2N_2.HCNS$ (383,28) Ber. CNS 15,15 Gef. CNS 15,11

$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = + 44,5° ($c = 0{,}4496$, $l = 2$, $\alpha = +0{,}40°$)

Schmp. 193°. Löst sich leicht in heißem, schwer in kaltem Äthanol; sehr schwer löslich in Wasser und kommt aus Auflösungen in heißem Wasser zuerst ölig.

Herstellung von Epichinin und Epichinidin durch Umlagerung von Chinin[1])

1. Umlagerung von Chinin[2]) mit amylalkoholischem Kali. 324,2 g wasserfreies Chinin (1 Mol) werden mit 3 Liter wasserfreiem Amylalkohol und 150 g KOH in einem Ölbade (Temperatur des Bades um 142°) 48 Stunden erhitzt. (Das bei der Alkoholatbildung entstehende Wasser wurde entgegen der früheren Angabe nicht entfernt.) — Die abgekühlte Lösung wird 3-mal mit je 750 ccm Wasser (zur besseren Absetzung unter Zusatz von Kochsalz) durchgeschüttelt. Der so von Alkali befreiten amyl-alkoholischen Lösung werden die Basen mit verd. Schwefelsäure ($^8/_5$ Mol in 3,5 Liter Flüssigkeit) entzogen. Nun entfernt man den in der wäßrigen Lösung noch vorhandenen Amylalkohol durch Ausschütteln mit Äther (1 Liter, dann 2-mal je $^1/_2$ Liter). Die saure Lösung versetzt man mit 30%-iger Natronlauge unter gutem Rühren bis zur neutralen Reaktion auf Lackmus und animpft mit Chininsulfat und Chinidinsulfat. Beim Stehen im Eisschrank scheidet sich ein Gemenge von (viel) Chininsulfat mit (wenig) Chinidinsulfat ab (z. B. 32 g). — Das aus der Mutterlauge durch Natronlauge und Äther gewonnene Gemisch von Basen wird mit wäßriger Weinsäure in ihre sauren Tartrate übergeführt zur Abtrennung weiterer Mengen von Chinidin (270 g Basen, 125 g wasserfreier Weinsäure, 1450 g Wasser). [Eine voraufgehende Herausnahme

[1]) Vgl. früher Liebigs Ann. Chem. **492**, 253, 258 (1932).

[2]) An Stelle von Chinin kann ebenso gut Chinidin angewendet werden.

von restlichem Chinin[1]) in Form des neutralen Tartrats in alkoholischer Lösung lohnt nicht; in einem Beispiele erhielt man nur 1 g Tartrat.] Die angeimpfte Lösung läßt man unter häufigem Umschütteln etwa 24 Stunden im Eisschrank stehen. Ausbeute an saurem Chinidin-tartrat z. B. 71 g.

2. Abscheidung der beiden Epibasen als Doppelsulfat. Das aus der weinsauren Mutterlauge mittels Natronlauge und Äther abgeschiedene Gemisch von Basen (210 g) wird mit verd. wäßriger Schwefelsäure in ihre neutralen Sulfate verwandelt (wobei man Alkohol zu Hilfe nehmen kann, aber wieder zu entfernen hat). Die mit Doppelsulfat angeimpfte Lösung (540 g) bleibt unter Umrühren 24 Stunden im Eisschrank. Erste Krystallisation 146 g lufttrockne Substanz. Nach dem Einengen der Mutterlauge auf 250 g zweite Krystallisation 37 g. Insgesamt 47,5% d. Th. — Noch weiteres Einengen der Mutterlauge lohnt nicht. Denn nun stören die anderen Basen wie noch vorhandenes Chinin und Chinidin und vielleicht gebildete Desoxybasen[2]) die Krystallisation. Man müßte also den ganzen Trennungsgang von neuem beginnen.

3. Isolierung der einzelnen Epibasen aus dem Doppelsalz. Sie geschieht, wie wir durch besondere Versuche feststellten, nicht in der Reihe erst Epichinin, dann Epichinidin, sondern umgekehrt.

Isolierung des Epichinidins als Mono-rhodanid. Heiße Auflösungen von 53,4 g Doppelsalz ($^1/_{16}$ Mol) in 150 ccm Äthanol und 9,5 g Ammonium-rhodanid ($^1/_8$ Mol) in 100 ccm Äthanol gab man zusammen. Nach Abkühlung und Absetzung des gebildeten Ammoniumsulfates filtrierte man von diesem ab und engte das Filtrat auf 85 g ein. Die noch warme alkoholische Lösung ließ man nach dem Animpfen langsam erkalten, damit keine ölige, sondern gleich eine krystalline Ausscheidung statt hatte. Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank wurde abgenutscht. Ausbeute 15,8 g neutrales Epichinidin-rhodanid oder 66% d. Th.

---

[1]) Vgl. Liebigs Ann. Chem. **492**, 258 (1932).

[2]) Herbert Haeussler, Inaug.-Diss. Hamburg 1933, isolierte bei analogen Versuchen mit Cinchonin die entsprechenden Desoxybasen Desoxycinchonin und Desoxycinchonidin.

Isolierung des Epichinins als Mono-hydrobromid. Die aus der alkoholischen Lösung in Freiheit gesetzte Base wurde in alkoholischer Lösung mit wäßriger Bromwasserstoffsäure neutralisiert (Lackmus). Nach der Entfernung des Lösungsalkohols schieden sich aus der wäßrigen Lösung (82 g) im Verlauf von 24 Stunden 16,3 g des Hydrobromids $C_{20}H_{24}O_2N_2.HBr + 3H_2O$ ab. Aus der auf 25 g eingeengten Mutterlauge krystallisierten noch 5,7 g des Salzes aus. Ausbeute insgesamt = 77 % d. Th.

Mitteilung aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig

Magnetochemische Untersuchungen, XXXV[1])

Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins

Von **Heinz Senff**[2]) und **Wilhelm Klemm**

(Eingegangen am 2. Oktober 1939)

I. Komplexe mit der Koordinationszahl 4

Vor einigen Jahren haben L. Klemm und W. Klemm einige vorläufige Untersuchungen über das magnetische Verhalten von Phthalocyanin-Komplexen mitgeteilt, die den Zweck hatten, die Art der Bindung des Zentralatoms in diesen Verbindungen aufzuklären[3]).

Es war damals festgestellt worden, daß die Nickelverbindung ein diamagnetischer Durchdringungskomplex ist. Dagegen konnte die Art der Bindung bei der Kobalt-, der Eisen- und der Manganverbindung nicht völlig aufgeklärt werden. Wir haben inzwischen diese Untersuchung weiter fortgeführt und hatten dabei recht große Schwierigkeiten zu überwinden. Es zeigte sich nämlich, daß man beim Umkrystallisieren der Verbindungen aus Lösungsmitteln, sei es konz. Schwefelsäure oder Chlornaphthalin, von Präparat zu Präparat etwas wechselnde Suszeptibilitäten erhielt. Hand in Hand damit ging, daß die Präparate hartnäckig etwas Lösungsmittel festhielten. Diese Reste ließen sich nur durch Erhitzen auf höhere Temperaturen austreiben, wobei meist geringe Zersetzungen unter Bildung ferromagnetischer Verunreinigungen nicht zu vermeiden waren. Da, wie wir später zeigen werden, die Verbindungen dieser Kom-

[1]) XXXIV vgl. H. Bommer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 357 (1939).

[2]) D 86.

[3]) Vgl. L. Klemm u. W. Klemm, J. prakt. Chem. [2] **143**, 82 (1935).

plexe mit Pyridin ein stark verändertes magnetisches Verhalten zeigen, ist anzunehmen, daß die Schwermetallkomplexe auch mit anderen Lösungsmitteln ähnliche Verbindungen bilden, von denen Reste erhalten bleiben, so daß das magnetische Verhalten verändert wird.

Wir haben daher für die weitere Reinigung der Komplexe auf das Umkrystallisieren ganz verzichtet und die Präparate durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Dabei erhielt man beim Mangan- und Vanadin-Komplex ohne Schwierigkeit feldstärken-unabhängige Präparate. Dagegen glückte es beim Kobalt nur in wenigen Fällen, beim Eisen sogar nur einmal, Präparate zu erhalten, die frei von ferromagnetischen Verunreinigungen waren. Die Ergebnisse der Messungen an diesen sublimierten Präparaten zeigt Tab. 1.

Tabelle 1

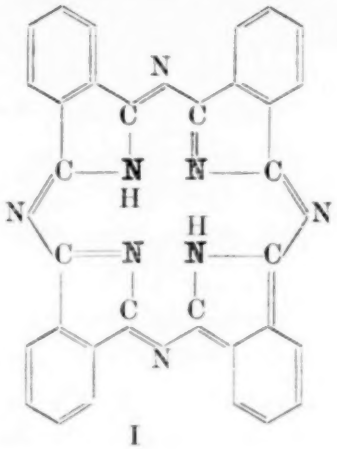
Gefundene Suszeptibilitäten

	t °C	$\chi_g \cdot 10^{-6}$ gefunden:			
		I	II	III	Mittelwert
$CoC_{32}H_{16}N_8$	+ 20	+ 2,93	+ 2,80	—	+2,9
	−183	+10,0	+ 9,5	—	+ 9,8
$FeC_{32}H_{16}N_8$	+ 20	+10,5	—	—	+10,5
	−183	+32,3	—	—	+32
$MnC_{32}H_{16}N_8$	+ 20	+15,5	+14,7	+14,0	+15
	− 78	—	—	+19,8	~ +21 [1]
	−183	+62,0	+62,0	+56,8	+61
$VOC_{32}H_{16}N_8$	+ 20	+ 1,6$_3$	—	—	+ 1,6
	−183	+ 6,3$_5$	—	—	+ 6,4

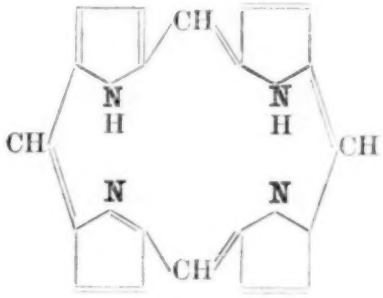
Auswertung der Messungen: Zur Erörterung steht die Frage, ob das Schwermetallatom in der Komplexverbindung durch Ionen-Dipol-Bindung gebunden ist (normaler Komplex) oder ob ein Durchdringungskomplex vorliegt, bei dem das Schwermetallatom mit den Liganden durch echte Atombindungen verbunden ist. Die vier Stickstoffatome, die in dem hier vorliegenden Ringsystem (I) vorhanden sind, liegen ebenso wie in dem ganz ähnlichen Porphyrinsystem (II) in einer Ebene.

[1] Da die Werte für Präparat III durchweg etwas niedriger liegen, wurde der an diesem Präparat bei −78 ° gemessene Wert etwas erhöht.

Daher sollten nach Pauling Durchdringungskomplexe, in denen nur diese vier Stickstoffatome an das Zentralatom gebunden



I



II

sind, die in Spalte 3 der Tab. 2 unter Koordinationszahl 4 (KZ = 4) verzeichneten magnetischen Momente besitzen [1]). Diese Momente sind von den für normale Komplexe berechneten (Spalte 2) erheblich verschieden. Es ist demnach magnetisch leicht zu unterscheiden, ob ein normaler oder ein Durchdringungskomplex vorliegt.

Tabelle 2

Berechnete Momente in Magnetonen nach Pauling

	Normaler Komplex	Durchdringungskomplex	
		KZ = 4	KZ = 6
Ni^{II}	~3,2	0	2,83
Co^{II}	~5,0	1,73	1,73
Fe^{II}	~5,3	2,83	0
Mn^{II}	5,9	3,87	1,73
V^{IV}	1,73	1,73	1,73

In Tab. 3 sind die gefundenen Molekular-Suszeptibilitäten mit den für normale und Durchdringungskomplexe berechneten Werten verglichen. Dabei ist auch das Nickelsalz noch einmal aufgenommen worden, das bereits früher von L. Klemm und W. Klemm gemessen worden ist. Aus Tab. 3 folgt eindeutig, daß es sich bei der Nickelverbindung um einen Durch-

[1]) Auf Komplexe mit der KZ 6 (Spalte 4) kommen wir S. 79 unter II zu sprechen.

Tabelle 3

Vergleich zwischen berechneten und gefundenen Werten ($\chi_{Mol.} \cdot 10^{-6}$)

Komplex		$T = 90°$	195°	293°
Ni^{II}	Norm. Kompl. ber. .	—	—	+ 4300
	Gefunden[1])	—	—	+70
	Durchdr.-Kompl. ber.	—	—	0
Co^{II}	Norm. Kompl. ber. .	+34500	—	+10600
	Gefunden[1])	+ 5900	—	+ 2000
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 4100	—	+ 1260
Fe^{II}	Norm. Kompl. ber. .	+37200	—	+11400
	Gefunden[1])	+18500	—	+ 6300
	Durchdr.-Kompl. ber.	+11100	—	+ 3400
Mn^{II}	Norm. Kompl. ber .	+47800	+22100	+14700
	Gefunden[1])	+35300	+12300	+ 8800
	Durchdr.-Kompl. ber.	+20600	+ 9500	+ 6300
VO^{II}	Norm. Kompl. ber. .	+ 4100	—	+ 1260
	Gefunden[1])	+ 4000	—	+ 1230
	Durchdr.-Kompl. ber.	+ 4100	—	+ 1260

Tabelle 4

%-Gehalte an normalem Komplex

Komplex	$T = 90°$	195°	293°
Ni^{II}	2	—	—
Co^{II}	6	—	8
Fe^{II}	28	—	36
Mn^{II}	54	22!	30!

dringungskomplex handelt. Dagegen passen die Werte für die drei anderen Komplexe genau weder für einen Durchdringungs- noch für einen normalen Komplex. Bei der Kobaltverbindung ist zu erkennen, daß hier offenbar ein Zustand vorliegt, der einem Durchdringungskomplex noch sehr nahe steht. Bei der Eisen- und der Manganverbindung liegen die Werte jedoch zwischen beiden Annahmen. Man kann rein formal die Zahlen so auswerten, als ob ein Nebeneinander von normalem und Durchdringungskomplex vorhanden wäre, und dann den Prozentsatz an normalem Komplex ausrechnen. Tab. 4 zeigt die Prozentgehalte an normalem Komplex, die sich so

[1]) Korr. f. Diamagnetismus (-300.10^{-6}).

ergeben. Läßt man zunächst die Manganverbindung außer Betracht, so erkennt man, daß die Verbindungen der Ionenbindung um so näher stehen, je weiter man sich von der Nickelverbindung, bei der die Bedingungen für das Auftreten eines diamagnetischen Durchdringungskomplexes gerade genau erfüllt sind, entfernt. Außerdem ändert sich das magnetische Verhalten mit steigender Temperatur etwas in Richtung der Ionenbindung. Der Mangan-Komplex schließt sich in seinem Verhalten bei tiefen Temperaturen den übrigen Verbindungen gut an. Dagegen sind die bei -78° und $+20^\circ$ gefundenen Werte auffällig niedrig. Offensichtlich findet zwischen -183 und -78° ein Wechsel der Bindungsart statt; worauf dies zurückzuführen ist, ist noch nicht anzugeben.

Diese Besonderheit des Mangankomplexes läßt sich nicht mit einer Verunreinigung (z. B. durch dreiwertiges Mangan) erklären; denn die Analysen (Schoeller, Berlin) stimmen recht gut mit der Theorie überein:

Ber. C 67,8	H 2,8	N 19,8	Mn 9,7
Gef. „ 67,7, 67,5	„ 2,9, 3,2	„ 20,1, 19,9	„ 9,9, 10,0.

Die bei den Phthalocyanin-Komplexen erhaltenen Ergebnisse sind recht merkwürdig. Bisher hat man nämlich Durchdringungskomplexe nur dann gefunden, wenn die Elektronenkonfiguration gerade diejenige war, die einem diamagnetischen Komplex entsprach, oder aber, wenn zu dieser Konfiguration ein Elektron fehlte oder eins zu viel war. Fehlen dagegen zwei, drei oder mehrere Elektronen, so bildet sich in der Regel kein Durchdringungs-, sondern ein normaler Komplex. Wenn hier selbst beim Mangankomplex, dem drei Elektronen für die Idealkonfiguration fehlen, ein magnetisches Verhalten gefunden wurde, das nicht einem normalen Komplex entspricht, sondern einem Durchdringungskomplex zumindestens noch recht nahe steht, so muß dafür eine besondere Ursache vorliegen. Diese ist leicht zu erkennen. Durchdringungskomplexe mit der Koordinationszahl 4 besitzen nach Pauling ebene Anordnung der Liganden, normale Komplexe dagegen die elektrostatisch günstigere Anordnung eines Tetraeders. Nun ist hier durch den Bau des Gesamtmoleküls bereits eine ebene Anordnung der Liganden vorgebildet. Infolgedessen sind hier die Durchdringungskomplexe stark bevorzugt.

Allerdings können nach dem magnetischen Verhalten, wie schon betont, keine reinen Durchdringungskomplexe vorliegen, sondern es finden sich, vom Kobalt zum Mangan steigend, Abweichungen[1]) in Richtung zu den normalen Komplexen.

Es wurden in Tab. 4 bereits Zahlen über den Gehalt an normalem und Durchdringungskomplex bei jeder Verbindung angegeben. Es muß nachdrücklichst betont werden, daß diese Zahlen nur orientierende Bedeutung besitzen. Einmal läßt sich nämlich schwer absehen, wie weit das in Tab. 2 nicht berücksichtigte Bahnmoment eine Rolle spielt. Man hat bisher Abweichungen der Größenordnung, wie sie etwa bei der Kobaltverbindung auftreten, durch die Mitwirkung eines Bahnmoments erklärt. Leider ist die Theorie noch nicht so weit durchgebildet, daß man übersehen könnte, ob dieses in vollem Umfange zulässig ist. Ganz unwahrscheinlich scheint uns jedoch, daß man die recht erheblichen Abweichungen, die bei der Eisen- und der Manganverbindung vorhanden sind, ebenfalls auf Bahnmomente zurückführen darf. Wir neigen eher zu der Annahme, daß in allen Fällen — d. h. also auch bei der Kobaltverbindung — Zwischenzustände zwischen einem Durchdringungskomplex und einem normalen Komplex eine Rolle spielen. Man wird dies wohl nicht so aufzufassen haben, daß es sich um ein Nebeneinander von verschiedenen Molekülarten handelt, von denen die eine Sorte einen reinen Durchdringungskomplex, die andere dagegen einen idealen Komplex darstellt. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß in dem gleichen Molekül beide Bindungsarten vorhanden sind und miteinander in Resonanz stehen.

Ist diese Annahme richtig, so würde allerdings der in der Tab. 4 angegebene Gehalt an normalem Komplex zu hoch sein. Denn ganz abgesehen von dem Einfluß eines eventuellen Bahnmoments bei den Durchdringungskomplexen, das die magnetische Suszeptibilität erhöhen würde, müssen Komplexe, bei denen die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen (nämlich dem normalen und dem Durchdringungskomplex) sehr gering ist, einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus

[1]) Diese drücken sich, wie L. Klemm und W. Klemm gezeigt haben, auch im chemischen Verhalten aus, indem sich das Mangan aus den Komplexen mit Säuren entfernen läßt, während die andern Komplexe sogar gegen konz. Schwefelsäure beständig sind.

zeigen. Dieser würde namentlich bei höheren Temperaturen stark ins Gewicht fallen. Die Werte für den Gehalt an normalem Komplex, die in Tab. 4 angegeben sind, sind somit Maximalwerte. Sie dürften aber doch zu einer Orientierung brauchbar sein.

Die hier beschriebenen Übergangszustände zwischen Durchdringungs- und normalen Komplexen sind durchaus nicht auf die Phthalocyanine beschränkt. Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den Porphyrinkomplexen, über die von L. Klemm demnächst berichtet werden soll. Auch beim $[Ni(CN)_2 . C_6H_6 . NH_3]$ scheint ein solcher Übergang vorhanden zu sein. Diese Verbindung besitzt bei tiefen Temperaturen ein sehr kleines Moment; bei Temperaturerhöhung nimmt das Moment erheblich zu [1].

Schließlich ist in den Tab. 2 und 3 noch die Vanadinverbindung enthalten. Hier handelt es sich nach Barrett, Dent und Linstead [2] um eine Vanadylverbindung mit vierwertigem Vanadin. Dies ist mit den magnetischen Daten voll im Einklang. Das Moment ist hier unabhängig davon, ob es sich um einen normalen oder einen Durchdringungskomplex handelt.

II. Komplexe mit der Koordinationszahl 6

Aus der Tab. 2 geht hervor, daß das magnetische Verhalten der Komplexsalze mit der Koordinationszahl 6 wesentlich anders sein muß als das der Komplexe mit der Koordinationszahl 4. In der Tat haben auf dem Porphyringebiet Pauling und Coryell [3] festgestellt, daß Komplexsalze des Ferroporphyrins mit Cyan, Pyridin und anderen Liganden, bei denen die Koordinationszahl des Eisens 6 ist, diamagnetisch sind. Wir haben den entsprechenden Fall auch bei den Phthalocyaninkomplexen realisieren können. Wie bereits bekannt ist, lagern einige Schwermetallkomplexe des Phthalocyanins noch Pyridin, Chinolin und andere Basen an. Wir haben magnetisch die Verbindungen des Ferrokomplexes mit Pyridin und Chinolin untersucht. Beide Verbindungen

[1] Näheres vgl. R. B. Jones, Physic. Rev. (2) **48**, 78 (1935).

[2] P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. London **1936**, 1736 ff.

[3] L. Pauling u. Ch. B. Coryell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA., **22**, 159 (1936).

sind diamagnetisch, wie es für die Koordinationszahl 6, d. h. die Anlagerung von zwei Liganden, zu erwarten ist. Danach ist auch hier die Theorie von Pauling bestätigt.

Zur Darstellung dieser Komplexsalze wurden die Schwermetallverbindungen in einer Soxhlet-Apparatur mit Pyridin bzw. Chinolin einige Stunden extrahiert und dann der Hauptteil des Lösungsmittels i. V. abdestilliert. Die abgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Analyse (Schoeller, Berlin) führte bei der Pyridinverbindung zu Werten, die sehr gut mit der Anlagerung von zwei Pyridinmolekülen übereinstimmt:

$C_{32}H_{16}N_8Fe + 2$ Pyridin	Ber.	C 69,4	H 3,6	N 19,3	Fe 7,7
	Gef.	„ 69,4	„ 3,7	„ 19,3	„ 7,7.

Die magnetische Suszeptibilität betrug bei dieser Verbindung bei Zimmertemperatur: $\chi_g = -0{,}30 \cdot 10^{-6}$. Bei 4-stündigem Erhitzen auf 110° im Hochvakuum wurde ein großer Teil des Pyridins abgegeben (gef. 18% Gewichtsverlust, ber. 22%). Dem entsprach, daß das magnetische Verhalten für dieses Präparat ($\chi_g = 8{,}0 \cdot 10^{-6}$) dem des pyridinfreien (vgl. Tab. 1) bereits wieder nahekam. Bei einem Versuch, das Pyridin durch Erhitzen auf höhere Temperaturen vollständig zu entfernen, bildeten sich ferromagnetische Verunreinigungen.

Das Chinolinpräparat wurde bei 110° getrocknet. Es scheint über die Zusammensetzung $C_{32}H_{16}N_8 + 2$ Chinolin noch ein weiteres Molekül Chinolin festzuhalten; denn die Analysen stimmen viel besser auf drei Chinolin als auf zwei. Die Verbindung ist ebenfalls diamagnetisch. Nach dem Behandeln mit konz. Salzsäure in der Kälte war die diamagnetische Suszeptibilität wieder auf den Wert des chinolinfreien Salzes gestiegen.

Beim Kobaltphthalocyanin haben wir ebenfalls versucht, die mit Pyridin entstehenden Komplexverbindungen magnetisch zu messen. Dabei gelang es jedoch in keinem Fall, ein Präparat zu erhalten, das ganz frei von ferromagnetischen Verunreinigungen war. Die Untersuchung wurde daher abgebrochen.

Die vorliegende Untersuchung wurde uns dadurch wesentlich erleichtert, daß uns Rohprodukte der Phthalocyanin-Komplexe von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt wurden. Wir möchten nicht verfehlen, auch an dieser Stelle unsern Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

1. Reproduzierbare Suszeptibilitätswerte für die Phthalocyanin-Komplexe der Übergangselemente erhielt man nur nach Sublimation im Hochvakuum.

2. Die magnetischen Werte sprechen dafür, daß von der Nickel- zur Manganverbindung ein allmählicher Übergang vom Durchdringungskomplex zum normalen Komplex hin stattfindet. Jedoch steht auch der Mangankomplex magnetisch den Durchdringungskomplexen noch näher als den normalen Komplexen.

3. In dem Vanadinkomplex ist das Metall vierwertig.

4. Die Pyridinverbindung des Eisenphthalocyanins und die entsprechende Chinolinverbindung sind diamagnetisch.

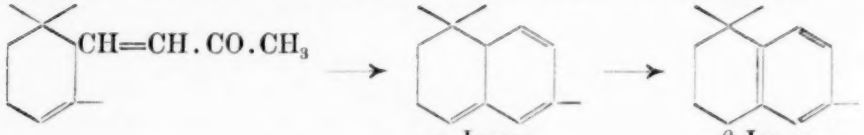
Zur Kenntnis des Jonens

Von **Arno Müller**

(Eingegangen am 4. Juli 1939)

Vor kurzem[1]) wurde mitgeteilt, daß das aus α-Jonon[2]) dargestellte und wiederholt gereinigte Jonen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und etwa 10%-iger Phosphorsäure in Eisessig noch eine starke Farbreaktion ergab. Bei Versuchen zur Isolierung dieses Farbstoffes zeigte es sich, daß derselbe offenbar durch ein Isomeres des von Bogert und Fourman[3]) erhaltenen Jonens (1,1,6-trimethyltetralin) gebildet wird. Das nicht in Reaktion getretene Trimethyltetralin blieb unter den angegebenen Bedingungen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd reaktionslos.

Da es sich nach den spektroskopischen Untersuchungen[4]) des Farbstoffes aus dem ursprünglichen Jonen nicht um das Terpenochrom aus Jonon handeln kann, so ist es wahrscheinlich, daß das Jonen in zwei isomeren Formen existiert, gemäß



α-Jonen β-Jonen

Somit gewinnt die früher[5]) aufgestellte Formel für das Jonen sehr an Wahrscheinlichkeit, die allerdings nur für das Jonen aus α-Jonon gelten kann. Dieses wäre als α-Jonen und das aus β-Jonon erhältliche Jonen als β-Jonen (1,1,6-Trimethyltetralin) zu bezeichnen.

[1]) A. Müller, J. prakt. Chem. **151** [2] 249—250 (1938).
[2]) M. T. Bogert u. V. G. Fourman, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4670 (1933).
[3]) M. T. Bogert u. V. G. Fourman, a. a. O.
[4]) A. Müller, J. prakt. Chem. **153** [2] 77—90 (1939).
[5]) Ferd. Tiemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 808 (1898).

Genf, Wissenschaftliches Laboratorium des Usines de l'Allondon, La Plaine.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.

Über tertiäre Oxoniumsalze, II[1])

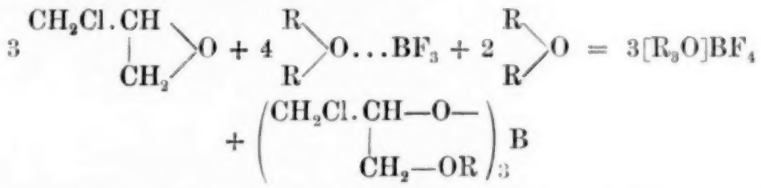
Von **Hans Meerwein, Ernst Battenberg, Heinrich Gold**[2]), **Emanuel Pfeil**[3]) und **Georg Willfang**[4])

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. Oktober 1939)

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

Vor einiger Zeit konnten wir mitteilen, daß es uns gelungen sei, durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die ätherischen Lösungen des Borfluorid-dimethyl- und -diäthylätherats die ersten Vertreter der seit langem gesuchten tertiären Oxoniumsalze, nämlich das borfluorwasserstoffsaure Trimethyl- und Triäthyl-oxoniumsalz $[(CH_3)_3O]BF_4$ und $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ zu gewinnen. Die Reaktion verläuft nach der folgenden summarischen Gleichung



Auf dem gleichen Wege haben wir inzwischen auch das Tri-n-propyl-oxoniumborfluorid $[(n\text{-}C_3H_7)_3O]BF_4$, allerdings nur in einer Ausbeute von 30 % erhalten. Die BF_3-Verbindungen der höhermolekularen Äther liefern nach diesem Verfahren keine tertiären Oxoniumsalze mehr.

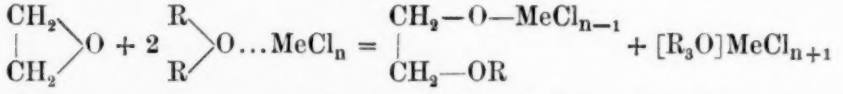
Wir haben die Arbeiten über die tertiären Oxoniumsalze fortgesetzt und zunächst geprüft, inwieweit andere Metall- und Nichtmetall-haloid-ätherate mit Epichlorhydrin unter Bildung

[1]) 1. Mitteilung vgl. J. prakt. Chem. **147**, 257 (1937).
[2]) Diss. Marburg 1939.
[3]) Diss. Marburg 1938.
[4]) Diss. Marburg 1937.

tertiärer Oxoniumsalze reagieren. Von den bisher untersuchten Metall- und Nichtmetall-haloiden

$BeCl_2$	BCl_3	SiF_4	$SbCl_3$
$ZnCl_2$	$AlCl_3$	$SnCl_4$	$SbCl_5$
	$AlBr_3$	$TiCl_4$	$BiCl_3$
	$FeCl_3$		

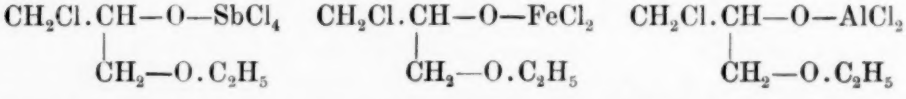
zeigen nur die Ätherate des Antimonpentachlorids, Eisenchlorids und Aluminiumchlorids ein den Borfluoridätheraten analoges Verhalten. Sie liefern in ätherischer Lösung bzw. Suspension sehr glatt mit Epichlorhydrin, zum Teil auch mit dem Äthylenoxyd selbst, wohldefinierte Trialkyloxoniumsalze. Die Reaktion verläuft in diesen Fällen in sehr einfacher und übersichtlicher Weise nach dem allgemeinen Schema



Die entstehenden Oxoniumsalze fallen, da sie als echte Salze in Äther schwer löslich sind, aus dem Reaktionsgemisch aus, während die nichtsalzartigen Metall-chloralkoholate im Äther gelöst bleiben. Auf diesem Wege haben wir die folgenden Trialkyl-oxoniumsalze gewonnen:

$[(CH_3)_3O]SbCl_6$ $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$ $[(C_2H_5)_3O]FeCl_4$ $[(C_2H_5)_3O]AlCl_4$

Die Ausbeute an Oxoniumsalzen ist bei den antimon- und ferri-chlorwasserstoffsauren Salzen praktisch quantitativ, beim aluminium-chlorwasserstoffsauren Salz beträgt sie 85 %. Auch die nebenher entstehenden Metallchloralkoholate

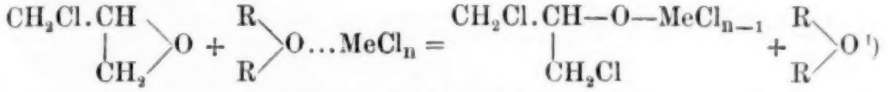


konnten durch Einengen der ätherischen Lösungen in krystallisierter Form isoliert und als solche charakterisiert werden.

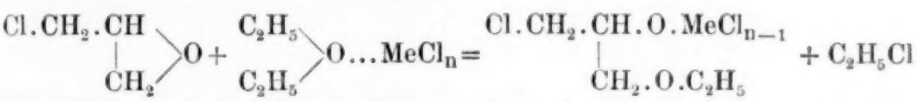
Zinntetrachlorid-ätherat reagiert mit Epichlorhydrin in einer etwas abweichenden, später noch zu erörternden Weise.

Die Ätherate der anderen oben genannten Metall- und Nichtmetall-haloide: $BeCl_2$, $ZnCl_2$, BCl_3, $AlBr_3$, SiF_4, $TiCl_4$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$, liefern mit Epichlorhydrin keine Trialkyloxoniumsalze. Unter ihnen reagiert das Siliciumtetrafluorid überhaupt nicht. Es ist in Äther unlöslich und liefert kein Ätherat. Die Ätherate der übrigen Metall- und Nichtmetall-haloide

reagieren mit Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes und Bildung von Metall- bzw. Nichtmetall-chloralkoholaten des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins:

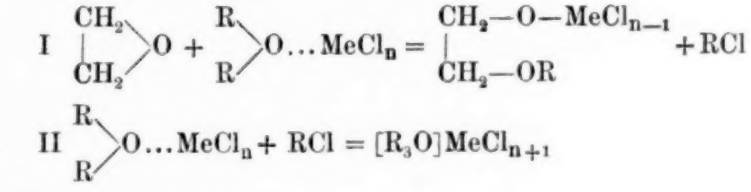


Von den entstehenden Chloralkoholaten konnten nur diejenigen des $BeCl_2$ und $BiCl_3$ in krystallinischer Form erhalten werden. Die übrigen scheiden sich aus der Lösung teils in Form farbloser, nicht krystallisierender Öle ab ($ZnCl_2$, BCl_3) oder bleiben im Äther gelöst. Ihre Entstehung wurde dadurch nachgewiesen, daß bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Natriumbicarbonatlösung $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin isoliert wurde. Auffallenderweise zeigte es sich, daß das Dichlorhydrin in allen Fällen mit etwa 30% γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther verunreinigt war, dessen Entstehung folgendermaßen formuliert werden kann:



Nur die krystallisierten Chloralkoholate aus $BeCl_2$ und $BiCl_3$ ergaben bei der Zerlegung reines Dichlorhydrin.

Sehr eingehend haben wir uns mit dem Mechanismus der Entstehung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd auf die Metall- und Nichtmetall-haloidätherate beschäftigt. Die weiter oben für die Ätherate des $SbCl_5$, $FeCl_3$ und $AlCl_3$ gegebene Reaktionsgleichung kann in die folgenden beiden Gleichungen aufgeteilt werden:



[1]) Bei der Einwirkung von $MgCl_2$ und $MgBr_2$ auf Epichlorhydrin haben Ribas und Tapia (Anales de la sociedad espanola di fisica y quimica Vol. XXX, 778 und Vol. XXVIII, 636) die Bildung von Magnesiumchlor- bzw. Magnesiumbromalkoholaten des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins bzw. $\alpha\alpha'$-Chlorbromhydrins bereits früher festgestellt.

d. h. es wird im Laufe der ersten Reaktionsphase ein Molekül Halogenalkyl abgespalten, das dann in zweiter Phase von einem zweiten Ätheratmolekül unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes der betreffenden Halogenosäure aufgenommen wird.

In der Tat konnten wir bereits in unserer ersten Abhandlung zeigen, daß sich die Trialkyloxoniumsalze der Borfluorwasserstoffsäure auch durch direkte Anlagerung von Fluoralkylen an die Borfluoridätherate gewinnen lassen, z. B.

$$(C_2H_5)_2O\ldots BF_3 + C_2H_5F = [(C_2H_5)_3O]BF_4$$

$$(CH_3)_2O\ \ldots BF_3 + C_2H_5F = [(CH_3)_2O.C_2H_5]BF_4$$

Inzwischen haben wir auch das Trimethyl-oxoniumborfluorid $[(CH_3)_3O]BF_4$ und das Diäthylmethyl-oxoniumborfluorid $[(C_2H_5)_2O.CH_3)]BF_4$ nach dieser Methode durch Anlagerung von Methylfluorid an die Borfluoridverbindungen des Dimethyl- bzw. Diäthyläthers dargestellt.

Auch das Antimonpentachloridätherat vereinigt sich verhältnismäßig leicht mit Chloräthyl zu dem prächtig krystallisierenden Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\ldots SbCl_5 + C_2H_5Cl = \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O{-}C_2H_5\right]SbCl_6$$

Dagegen gelang es in keiner Weise, die Triäthyloxoniumsalze der Aluminium- und Ferri-chlorwasserstoffsäure durch Anlagerung von Chloräthyl an die Ätherate des Aluminiumchlorids und Eisenchlorids zu erhalten. Trotz einjähriger Versuchsdauer trat keine Vereinigung der beiden Komponenten ein. Dieses negative Ergebnis ist um so bemerkenswerter, als sich die Triäthyloxoniumsalze der Aluminium- und Ferri-chlorwasserstoffsäure als durchaus beständige Verbindungen erwiesen haben.

Der oben wiedergegebene Mechanismus der Bildungsweise der Trialkyloxoniumsalze durch Umsetzung der Metall- bzw. Nichtmetall-haloidätherate mit Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd muß daher noch etwas modifiziert werden. Man muß annehmen, daß das im Laufe der Reaktion sich abspaltende Halogenalkyl in einer besonders reaktionsfähigen Form auftritt, bzw. daß eine Zwischenverbindung entsteht, die das Halogenalkyl in einer so reaktionsfähigen Form abgibt, daß es mit besonderer Leichtigkeit von dem zweiten Molekül des be-

treffenden Metall- bzw. Nichtmetall-haloidätherats unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes aufgenommen wird.

Daß derartige labile Zwischenprodukte in der Tat entstehen, dafür lagen bereits einige Beobachtungen vor. So bildet sich, worauf wir bereits in unserer ersten Abhandlung hinwiesen, bei der Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin zunächst ein halbfestes Produkt, das erst im Verlaufe mehrerer Stunden in das gut krystallisierende Triäthyloxoniumborfluorid übergeht.

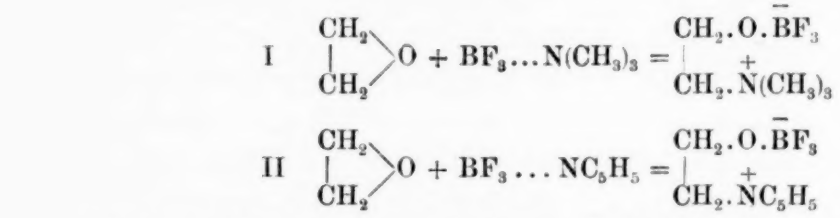
Auch bei der Darstellung des Triäthyloxonium-hexachloroantimoniats aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin lassen sich sehr deutlich zwei Reaktionsphasen unterscheiden. Das Reaktionsgemisch wird bei der Zugabe von Epichlorhydrin zu der ätherischen Suspension von Antimonpentachlorid-ätherat, wenn man die Umsetzung bei Kühlung mit Äther-Kohlensäure vornimmt, zunächst vollkommen fest, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach Fortnahme der Kühlung verflüssigt sich die Masse zusehends. Schließlich ist sie vollkommen in ein schwach gelbrot gefärbtes Öl übergegangen, das sich im Verlauf von etwa zwei Stunden in das krystallinische Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat verwandelt.

Um zunächst einen Anhaltspunkt zu gewinnen, mit welcher Art von Zwischenprodukten bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Epichlorhydrin zu rechnen war, haben wir die Einwirkung von Epichlorhydrin und Äthylenoxyd auf die Borfluoridverbindungen tertiärer Amine (Pyridin und Trimethylamin), die als Stickstoffanaloga der Äther zu betrachten sind, untersucht.

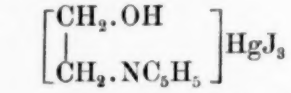
Läßt man Äthylenoxyd oder Epichlorhydrin auf eine Lösung von Borfluorid-Pyridin in Pyridin unter Eiskühlung einwirken oder erwärmt man Borfluorid-Trimethylamin mit überschüssigem Äthylenoxyd einige Zeit lang auf 40 bis 60°, so erhält man in allen drei Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute Verbindungen, welche durch direkte Vereinigung der angewandten Komponenten entstanden sind. Die Verbindungen haben den Charakter von Ammoniumsalzen, sie lösen sich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sowie in der Wärme in Nitrobenzol; dagegen sind sie in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Wasser sind sie schon

in der Kälte leicht löslich, und zwar zunächst mit neutraler Reaktion.

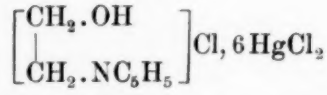
Aus diesem Verhalten folgt, daß es sich bei diesen Substanzen nur um innere betainartige, quartäre Ammoniumsalze handeln kann, die durch direkte Anlagerung der Aminkomplexe an die Äthylenoxyde unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes entstanden sind:



Es handelt sich also bei diesen Verbindungen um Salze komplexer Alkoxo-fluorborsäuren der allgemeinen Formel $[ROBF_3]H$, wie sie kürzlich von H. Meerwein und W. Pannwitz[1]) durch Anlagerung von Borfluorid an Alkohole dargestellt worden sind. Die wäßrige Lösung des aus Borfluorid-Pyridin und Äthylenoxyd nach Gleichung II entstehenden Salzes liefert bei Zugabe einer wäßrigen Natriumquecksilberjodidlösung das quecksilberjodwasserstoffsaure Salz des N-β-Oxäthylpyridins von der Formel:



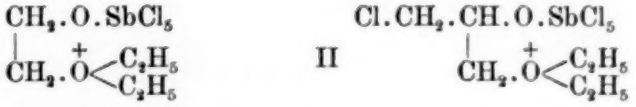
Mit einer wäßrigen Natrium-quecksilberchlorid-Lösung erhält man das etwas komplizierter zusammengesetzte, bereits von Schmidt[2]) beschriebene Salz von folgender Zusammensetzung:



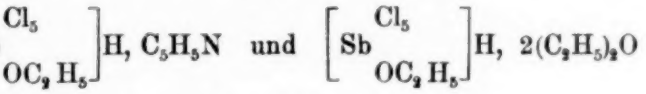
Auf Grund dieser Ergebnisse war es wahrscheinlich, daß ganz analog bei der Einwirkung der Metall- und Nichtmetallhaloidätherate auf Äthylenoxyde zunächst innere tertiäre Oxoniumsalze von Halogenoalkoxosäuren entstehen. In der Tat gelang es uns ohne Schwierigkeit, derartige

[1]) Diss. J. prakt. Chem. [2] **141**, 123 (1934).
[2]) Arch. d. Pharm. **251**, 205 (1913).

tertiäre Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Epichlorhydrin und Äthylenoxyd zu isolieren. Die Reaktion muß zu diesem Zweck bei -80^0 durchgeführt werden und müssen die entstehenden Produkte unter Vermeidung von Erwärmung und des Zutritts der Luftfeuchtigkeit abgesogen und getrocknet werden. Den auf diese Weise erhaltenen beiden Verbindungen können auf Grund der Analyse und ihrer Eigenschaften nur die beiden folgenden Strukturformeln zukommen:

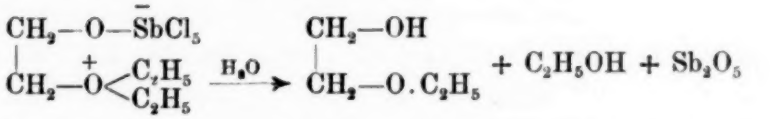


Sie sind also durch direkte Anlagerung von Antimonpentachloridätherat an Äthylenoxyd bzw. Epichlorhydrin entstanden und sind Salze einer Chloro-alkoxoantimonsäure der allgemeinen Formel $[ROSbCl_5]H$. In der Tat hat der eine von uns[1]) schon vor längerer Zeit gezeigt, daß das Anlagerungsprodukt von Antimonpentachlorid an Äthylalkohol stark sauren Charkter besitzt und gelang es, von dieser Säure ein Pyridinsalz und ein Diäthyloxoniumsalz der Formeln



darzustellen.

Die erhaltenen inneren tertiären Oxoniumsalze zeigen durchaus den Charakter von Salzen, d. h. sie sind unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in Nitromethan, flüssigem Schwefeldioxyd und Nitrobenzol (weniger leicht). Durch Wasser werden die Salze sofort hydrolytisch gespalten, unter Bildung von Glykolmonoäthyläther bzw. γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther und Alkohol:



Die beiden inneren tertiären Oxoniumsalze sind viel unbeständiger, als die Trialkyloxoniumsalze der Antimonchlorwasser-

[1]) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg, **64**, 123 (1929).

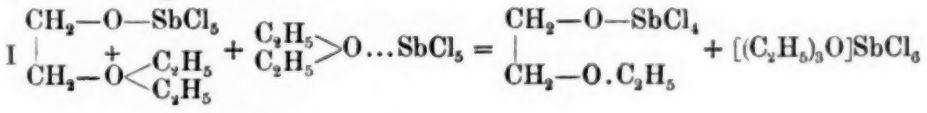
stoffsäure. Schon bei Zimmertemperatur beginnt nach einigen Stunden unter Abspaltung von Chloräthyl die Verflüssigung. Hier erweist sich das aus Äthylenoxyd erhaltene Oxoniumsalz stabiler als das aus Epichlorhydrin gewonnene. Als Endprodukte des Zerfalls entstehen neben Chloräthyl die $SbCl_4$-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers, bzw. des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, die beide in reiner krystallisierter Form zurückbleiben. Der Zerfall der inneren tertiären Oxoniumsalze kann danach durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:

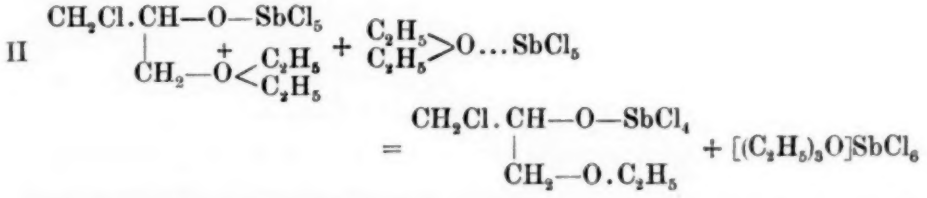
$$\begin{array}{l} CH_2 . O . \overline{SbCl_5} \\ | \\ CH_2 . \overset{+}{O}\!<\!\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 . O . SbCl_4 + C_2H_5Cl \\ | \\ CH_2 . O . C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} Cl . CH_2 . CH . O . \overline{SbCl_5} \\ | \\ CH_2 . \overset{+}{O}\!<\!\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \end{array} = \begin{array}{l} Cl . CH_2 . CH . O . SbCl_4 + C_2H_5Cl \\ | \\ CH_2 . O . C_2H_5 \end{array}$$

Dieses Verhalten der inneren tertiären Oxoniumsalze gibt nun den Schlüssel zum Verständnis der Bildung der Trialkyloxoniumsalze bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde. Das sich aus den inneren tertiären Oxoniumsalzen abspaltende Halogenalkyl tritt, da es sich bei den Oxoniumsalzen um heteropolare Verbindungen handelt, in Form der Ionen R^+ und Hlg^- auf, die sich alsdann an ein zweites Molekül des Ätherats unter Bildung der Trialkyloxoniumsalze addieren. Hierbei bleibt es unentschieden, ob die Alkyl- und Halogen-ionen gleichzeitig oder nacheinander abgegeben werden (vgl. die weiter unten behandelte Einwirkung der Trialkyloxoniumsalze auf Äther mit anderen Alkylradikalen). Die bei der Entstehung der Trialkyloxoniumsalze aus den Metall- bez. Nichtmetall-haloid-ätheraten und fertigen Halogenalkylen erforderliche Ionisierungsarbeit der Halogenalkyle fällt also bei ihrer Bildung aus den Ätheraten und Äthylenoxyden fort. Es ist daher ohne weiteres verständlich, daß sich die Trialkyloxoniumsalze nach diesem Verfahren leichter bilden und auch solche Oxoniumsalze erhalten werden können, die, wie bei den Ätheraten des Eisenchlorids und Aluminiumchlorids, mit fertigen Halogenalkylen nicht entstehen.

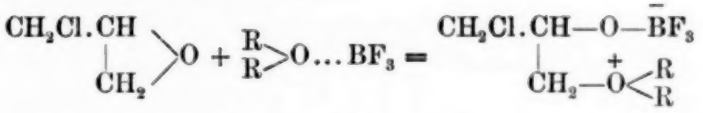
Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte dadurch bewiesen werden, daß es gelang, die aus Antimonpentachlorid-ätherat und Äthylenoxyd bez. Epichlorhydrin erhaltenen inneren Salze in ätherischer Suspension mit einem zweiten Molekül Antimonpentachlorid-ätherat in quantitativer Ausbeute zum Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat und den $SbCl_4$-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers bez. des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers umzusetzen:





Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß sowohl die inneren Oxoniumsalze, wie auch das Antimonpentachlorid-ätherat in Äther schwer löslich sind, und sich die Umsetzung in ätherischer Suspension trotzdem mit größter Leichtigkeit und innerhalb überraschend kurzer Zeit vollzieht.

Auch bei der Einwirkung der Borfluoridätherate auf Epichlorhydrin entstehen zunächst analog gebaute, innere tertiäre Oxoniumsalze:



Die sich beim Arbeiten bei tiefer Temperatur krystallinisch abscheidenden inneren Salze enthalten jedoch, im Gegensatz zu den aus Antimonpentachlorid entstehenden inneren Salzen, ein Molekül Krystalläther. Dieser Krystalläther, der sich auch durch Behandlung mit anderen Lösungsmitteln nicht entfernen ließ, bedingt eine außerordentlich große Zersetzlichkeit dieser inneren Salze und einen komplizierten Verlauf der Selbstzersetzung. Die Salze zerfließen schon nach ganz kurzer Zeit, bei der äthylierten Verbindung schon beim Herausnehmen aus dem

Äther-Kohlensäurebad, so daß eine Analyse nur mit der methylierten Verbindung durchgeführt werden konnte.

Daß es sich bei diesen Verbindungen um innere tertiäre Oxoniumsalze der oben wiedergegebenen Formel handelt, konnte dadurch bewiesen werden, daß das aus Borfluorid-Diäthylätherat und Epichlorhydrin erhaltene Salz bei der Umsetzung mit einem zweiten Molekül Borfluorid-Diäthylätherat das Triäthyloxoniumborfluorid in einer Ausbeute von 91% lieferte. Daneben entstand, wie bei der ursprünglichen Darstellung des Oxoniumsalzes der Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:

$$3\ \begin{array}{l}CH_2Cl.CH{-}O{-}\bar{B}F_3\\ \quad|\\ CH_2{-}\overset{+}{O}{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{array} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}O\ldots BF_3 + 2\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}O$$

$$= \left(\begin{array}{l}CH_2Cl.CH{-}O{-}\\ \quad\quad|\\ \quad CH_2{-}O.C_2H_5\end{array}\right)_3 B + 3\,[(C_2H_5)_3O]BF_4$$

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß sich bei dieser Umsetzung primär der den Metallchloralkoholaten entsprechende Difluorborsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers bildet:

$$\begin{array}{l}CH_2Cl.CH{-}O{-}\bar{B}F_3\\ \quad|\\ CH_2{-}\overset{+}{O}{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{array} + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}{>}O\ldots BF_3$$

$$= \begin{array}{l}CH_2Cl.CH{-}O{-}BF_2\\ \quad\quad|\\ \quad CH_2{-}O.C_2H_5\end{array} + [(C_2H_5)_3O]BF_4$$

Der entstehende Difluorborsäureester ist jedoch offenbar nicht beständig, sondern disproportioniert sich sofort zu Borfluorid und dem Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers:

$$3\ \begin{array}{l}CH_2\,Cl.CH{-}O{-}BF_2\\ \quad\quad|\\ \quad CH_2{-}O.C_2H_5\end{array} = \left(\begin{array}{l}CH_2\,Cl.CH{-}O{-}\\ \quad\quad|\\ \quad CH_2{-}O.C_2H_5\end{array}\right)_3 B + 2\ BF_3.$$

Durch Versuche, die der eine von uns schon vor längerer Zeit mit W. Burneleit ausgeführt hat, ist festgestellt worden, daß zwischen den Borfluoridverbindungen der Borsäuretrialkylester und den Mono- bez. Di-fluorborsäureestern ein Gleichgewicht besteht:

$$B(OR)_3,\ BF_3 \rightleftarrows BF_2.OR + BF(OR)_2$$

$$B(OR)_3,\ 2BF_3 \rightleftarrows 3\,BF_2.OR,$$

das sich schon bei gewöhnlicher Temperatur relativ schnell einstellt.[1]) Die Lage dieses Gleichgewichts hängt, wie wir gefunden haben, sehr stark von der Natur des Borsäureesters ab. Während bei den Fluorborsäureester der einfachen aliphatischen Alkohole das Gleichgewicht sehr weit auf der Seite der Fluorborsäureester liegt, ist dasselbe bei den Borsäureestern der halogenierten Alkohole praktisch vollständig zugunsten der Borfluoridverbindungen der Borsäuretrialkylester verschoben Die Fluorborsäureester des β-Chloräthylalkohols: $BF_2.OCH_2.CH_2Cl$ und $BF(OCH_2.CH_2.Cl)_2$ scheinen überhaupt nicht existenzfähig zu sein, sondern gehen sofort in die Borfluoridverbindung des Borsäure-β-chloräthylesters $B(OCH_2.CH_2Cl)_3$, $2BF_3$ über[2]). Man ist daher berechtigt, das gleiche auch für die Fluorborsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers anzunehmen. Damit ist auch diese Reaktion, die zur Entdeckung der tertiäten Oxoniumsalze geführt hat, in ihren einzelnen Reaktionsphasen aufgeklärt.

Eine kurze Besprechung erfordert noch die Einwirkung von Zinntetrachloridätherat auf Epichlorhydrin. Auch bei dieser Reaktion entsteht zunächst ein tertiäres Oxonium-

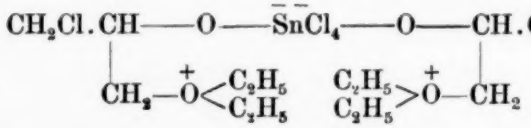
---

[1]) Man erhält daher bei der Einwirkung von Ammoniak, Anilin oder Acetanilid auf den Difluorborsäure-methyl- oder -äthylester die Borfluoridverbindungen des Ammoniaks, Anilins und Acetanilids, neben den neutralen Borsäureestern. Vor kurzem ist von Wiberg (Z. anorg. allg. Chem. **225**, 204 (1935); Z. angew. Chem **48**, 468 (1935) ein ähnliches Verhalten bei den Mono- und Di-chlorborsäureestern nachgewiesen worden. [Vgl. auch Kinney, Thompson und Chenney, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2396 (1935)].

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß auch die vor einiger Zeit von Sowa, Kroeger und Nieuwland (J. Amer. chem. Soc. **57**, 454 (1935) dargestellte Fluorborsäure BF_2OH, H_2O eine ganz ähnliche Neigung zur Disproportionierung zeigt. So erhält man bei der Einwirkung von Dioxan auf diese Säure das von H. Meerwein und W. Pannwitz (J. prakt. Chem. [2 **141**, 139) beschriebene Dioxansalz des Borfluoriddihydrats BF_3, $2H_2O$.

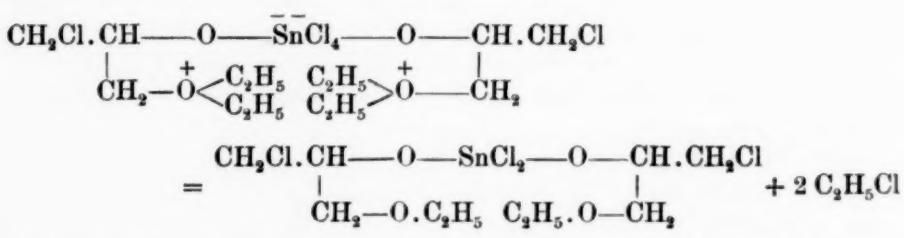
[2]) Die aus dem Borsäure-β-Chloräthylester und Borfluorid entstehende, kristallinische Borfluoridverbindung $B(OCH_2.CH_2Cl)_3$, $2BF_3$ ist recht unbeständig, raucht stark an der Luft und gibt im Vakuun, sowie beim Aufbewahren im Exsikkator über Schwefelsäure leicht das gesamte Borfluorid wieder ab. Eine Umsetzung zu Fluorborsäureestern findet auch beim mehrstündigen Erwärmen auf 100° nicht statt. Ähnlich verhält sich auch der Borsäure-phenylester.

salz, das wir lange Zeit für das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure $[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$ gehalten haben und auf dessen Vorliegen daraus geschlossen wurde, daß bei der Zerlegung des Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung reichliche Mengen Äthylalkohol erhalten wurden. Das Salz konnte nicht isoliert werden, da es schon kurze Zeit nach seiner Entstehung in Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat zerfällt. Dieses Verhalten war seinerzeit vollkommen unerklärlich, vor allen Dingen, nachdem es auf anderem Wege (vgl. weiter unten) gelungen war, das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure darzustellen und zu zeigen, daß dieses Salz zwar nicht sehr beständig ist, aber bei Zimmertemperatur erst im Verlaufe von 6 bis 7 Tagen zerfällt. Auf Grund der vorstehend beschriebenen Beobachtungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß es sich bei diesem unbeständigen Oxoniumsalz um das innere tertiäre Oxoniumsalz der Formel

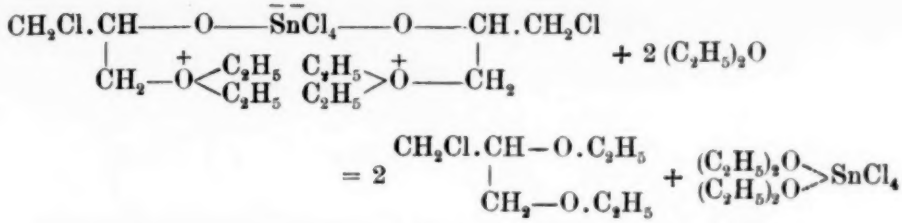


handelt. Die Entstehung von Alkohol bei der hydrolytischen Spaltung dieses Salzes spricht nicht gegen diese Auffassung, da, wie bereits oben erwähnt, auch bei der Hydrolyse des aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin entstandenen inneren Salzes reichliche Mengen Alkohol erhalten wurden.

Das obige Salz ist sehr unbeständig und zerfällt nach zwei verschiedenen Richtungen. Erstens in Chloräthyl und die $SnCl_2$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:



und zweitens in Gegenwart von Äther in Zinntetrachloridätherat und γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther nach der Gleichung:



Diese Reaktionsprodukte wurden tatsächlich erhalten. Daneben wurde noch die $SnCl_3$-Verbindung des α,α'-Dichlorhydrins isoliert, dessen Bildung der weiter oben beschriebenen Einwirkung von Bortrichlorid, Zinkchlorid usw. auf Epichlorhydrin entspricht. Auffallend ist nur, daß das aus Zinntetrachlorid-ätherat und Epichlorhydrin entstehende innere tertiäre Oxoniumsalz nicht befähigt ist, sich mit einem zweiten Molekül Zinntetrachlorid-ätherat zum Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure umzusetzen. Diese kleine noch bestehende Lücke hoffen wir durch eine weitere Untersuchung auszufüllen.

II. Eigenschaften und Umsetzungen der tertiären Oxoniumsalze.

Die neu dargestellten Trialkyloxoniumsalze zeigen, ebenso wie die in der ersten Abhandlung beschriebenen, den Charakter echter Salze. Sie lösen sich sämtlich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, weniger leicht in Nitrobenzol, einige von ihnen auch in Methylenchlorid und Äthylenchlorid; in den übrigen organischen Lösungsmitteln, insbesondere in Äther sind sie schwer bis unlöslich.

Um den Salzcharakter der tertiären Oxoniumsalze noch weiter zu bestätigen und sie mit den quartären Ammoniumsalzen und tertiären Sulfoniumsalzen zu vergleichen, haben wir die Äquivalentleitfähigkeiten einiger wichtiger Vertreter dieser Salze, deren Darstellung zum größten Teil bereits in der ersten Abhandlung beschrieben ist, in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Kurventafel zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Werte für das Triäthylsulfonium-borfluorid (Darst. vgl. 1. Abhdlg.), das Tetraäthyl-ammoniumjodid und das Kaliumjodid, letztere nach den Messungen von Walden[1]), mit eingetragen.

[1]) Z. physik. Chem. **39**, 513 (1902).

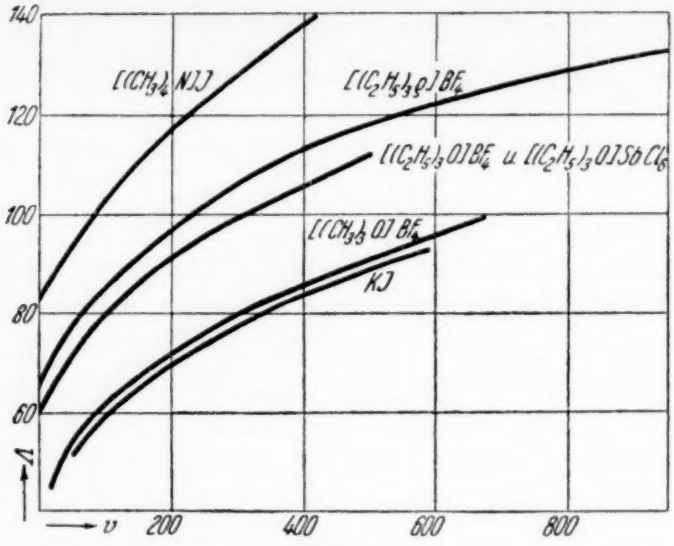


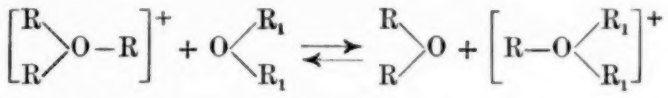
Abb. 1

Wie man sieht, zeigen die tertiären Oxoniumsalze durchaus das Verhalten echter Salze. Die zunächst vielleicht überraschende Tatsache, daß die Trimethyl-oxoniumsalze eine geringere Leitfähigkeit zeigen als die Triäthyl-oxoniumsalze, ist wahrscheinlich auf die verschiedene Solvatationsneigung der beiden Kationen zurückzuführen. Die Erscheinung findet sich bei den entsprechenden quartären Ammoniumsalzen wieder.

Die Trialkyl-oxoniumsalze sind vor allen bisher bekannten peralkylierten Oniumsalzen durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der eine der Alkylgruppen vom Trialkyloxonium-ion als positiv geladenes Alkylion abgelöst und auf andere Moleküle oder Anionen übertragen wird, sofern dieselben ein zur Aufnahme des Alkylions geeignetes unverbundenes Elektronenpaar besitzen. Die Trialkyloxoniumionen verhalten sich bei chemischen Umsetzungen wie freie Alkylionen, ähnlich wie das Hydroxoniumion wegen der leichten Abgabe eines Wasserstoffions an andere Verbindungen die Eigenschaften des freien Wasserstoffions zeigt.

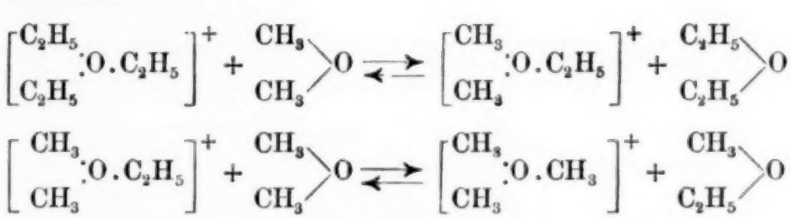
Fügt man dementsprechend zu einem Trialkyloxoniumsalz einen Äther mit anderen Alkylgruppen hinzu, so erfolgt bis zu einem bestimmten Gleichgewicht ein Überspringen eines

Alkylions vom Trialkyloxoniumion auf das neue Äthermolekül, gemäß dem allgemeinen Schema



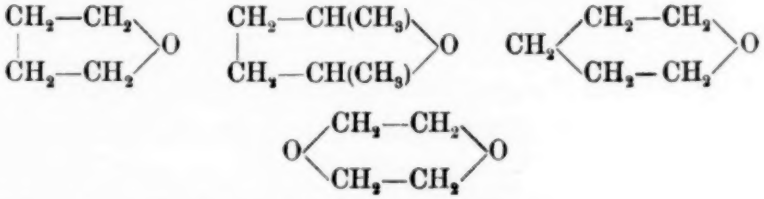
Der hierbei erfolgende Übergang eines Alkyions von einem Sauerstoffelektronenpaar des Trialkyloxoniumions zu einem der unverbundenen Elektronenpaare des Äthersauerstoffatoms tritt besonders deutlich bei der Verwendung von Elektronenformeln hervor

So erhält man bei der Einwirkung von Dimethyläther auf das Triäthyloxoniumborfluorid sehr glatt das Trimethyloxoniumsalz, das auf diese Weise am leichtesten in reinem Zustand gewonnen werden kann. Die im Sinne des Schemas

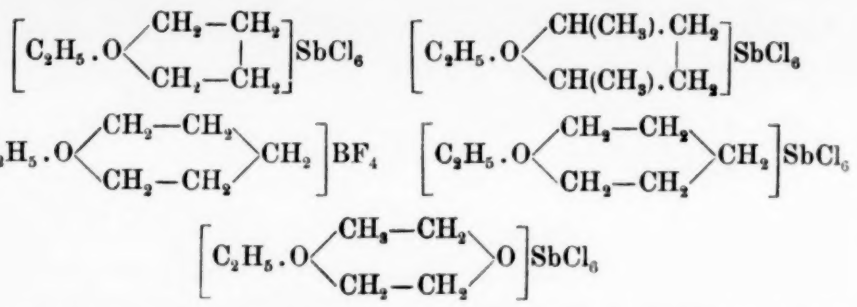


verlaufende Reaktion ist natürlich umkehrbar. Bei Verwendung eines Überschusses an Dimethyläther verläuft sie, begünstigt durch die schwerere Löslichkeit des Trimethyloxonium-borfluorids gegenüber dem äthylierten Salz, praktisch in einer Richtung. Die Umsetzung ist bei der Zimmertemperatur in 5 Tagen vollendet.

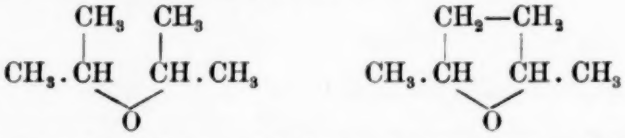
Auf dem gleichen Wege wurden durch Umsetzung des Triäthyloxonium-borfluorids bez. -hexachloroantimoniats mit den cyclischen Äthern



die folgenden Oxoniumsalze hergestellt:



Auch bei diesen Umsetzungen liegen umkehrbare Reaktionen vor, die dadurch im gewünschten Sinne vollständig gestaltet werden können, daß man den freiwerdenden niedriger siedenden Äthyläther durch Absaugen im Vakuum aus dem Gleichgewicht entfernt. Dagegen gelang es nicht, eines der beiden Triäthyl-oxoniumsalze mit Di-isopropyläther und Cineol, das sich bekanntlich so leicht mit Säuren zu sekundären Oxoniumsalzen vereinigt, umzusetzen. Dieses negative Ergebnis kann nicht durch die zu geringe Basizität dieser Äther bedingt sein, da man aus der Löslichkeit isomerer Äther in Wasser und konz. Salzsäure mit Sicherheit schließen kann, daß die Äther mit tertiären und sekundären Alkylradikalen stärker basisch sind, als diejenigen mit primären Alkylgruppen[1]). Man muß daher annehmen, daß räumliche Einflüsse, d. h. also Platzmangel am Sauerstoffatom, die Umsetzung dieser disekundären bez. ditertiären Äther mit den Oxoniumsalzen verhindern. Diese Annahme wird gestützt durch einen Vergleich des Diisopropyläthers mit dem α, α'-Dimethyltetramethylenoxyd, das, wie schon erwähnt, im Gegensatz zum Diisopropyläther, wenn auch nicht ganz leicht, mit dem Triäthyloxonium-borfluorid zum gemischten tertiären Oxoniumsalz umgesetzt werden konnte. Stellt man die Formeln dieser beiden Äther einander gegenüber,



so wird man den Unterschied in der Reaktionsfähigkeit derselben darauf zurückführen können, daß durch den Ringschluß

[1]) Bennet und Philipp, J. chem. Soc., London **1928**, 1930 und 1937; Norris und Rigby, J. Amer. chem. Soc. **54**, 2090 (1932).

die Beweglichkeit der Isopropylgruppen aufgehoben, und damit der Herantritt einer dritten Alkylgruppe an das Sauerstoffatom erleichtert worden ist. Ähnliche Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit einander entsprechender cyclischer und acyclischer Verbindungen sind mehrfach beobachtet worden[1]).

Der bei den vorstehend beschriebenen Versuchen zutage tretende Platzmangel am Sauerstoffatom ist der ausschlaggebende Grund für die geringere Stabilität und die größere Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze gegenüber derjenigen der Trialkylsulfoniumsalze. Bei dem verglichen mit den Alkylionen sehr viel kleineren Wasserstoffion fällt dieser räumliche Einfluß fort. In diesem Falle macht sich die höhere Kernladung und der größere Wirkungsradius des Schwefelatoms gegenüber demjenigen des Sauerstoffatoms durch eine weit geringere Protonenaffinität des Schwefelatoms geltend. Daher verbinden sich zwar die Äther leicht mit Säuren zu Dialkyl-hydroxoniumsalzen $[R_2OH]X$, nicht aber die Dialkylsulfide.[2]) Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei den Oniumsalzen der Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems[3]).

Die große Neigung zur Abspaltung eines Alkylions aus den Trialkyoxonium-ionen äußert sich auch in der außerordentlich leicht eintretenden Hydrolyse ihrer wasserlöslichen Salze. So werden, wie bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt, die Trialkyloxonium-borfluoride beim Auflösen in Wasser sofort im Sinne der Gleichung

$$[R_3O]BF_4 + H_2O = R_2O + ROH + HBF_4$$

gespalten. Ihre wäßrigen Lösungen reagieren daher stark sauer. Durch quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte wurde festgestellt, daß die Hydrolyse ausschließlich im Sinne der obigen Gleichung verläuft. Der Vorgang der Hydrolyse

---

[1]) Vgl. z. B. die verschiedene Reaktionsfähigkeit der cyclischen und acyclischen Ketone gegenüber den bekannten Ketonreagenzien, Wittig Stereochemie S. 334.

[2]) In letzter Zeit gelang Herrn W. Hütz die Darstellung der folgenden beiden, allerdings sehr unbeständigen Dialkyl-sulfoniumsalze $[(C_2H_5)_2S]_2H_2SnCl_6$ und $[(C_2H_5)_2S]_2H_2SbCl_5$ (Diss. Marburg, 1937).

[3]) Vgl. Davies und Lewis, J. chem. Soc., London **1934**, 1599; Davies und Addis, J. chem. Soc., London **1937**, 2339.

besteht in einer Übertragung eines Alkylions vom Trialkyloxoniumion auf die OH-Ionen des Wassers

$$\left[\begin{matrix} R \\ R\boxed{O}R \end{matrix}\right]^{+} + \boxed{O}H^{-} = \begin{matrix} R \\ R\boxed{O} \end{matrix} + R\boxed{O}H$$

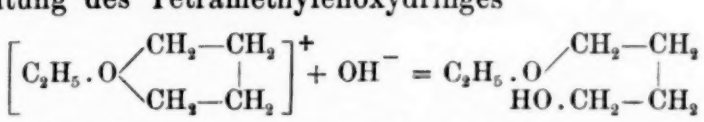
Den borfluorwasserstoffsauren Trialkyl-oxoniumsalzen schließen sich die ferrichlorwasserstoffsauren Salze an. Auch sie geben beim Auflösen in Wasser ausschließlich Äther und Alkohol. Anders verhalten sich dagegen die Salze der Aluminiumchlorwasserstoffsäure. Beim Eintragen dieser Salze in Wasser zerfallen sie augenblicklich unter Aufschäumen in Chloräthyl, Äther und Aluminiumchlorid

$$[(C_2H_5)_3O]AlCl_4 = (C_2H_5)_2O + C_2H_5Cl + AlCl_3$$

Alkohol entsteht hierbei nicht. Nur beim Eintragen des Salzes in 2n-Natronlauge konnte neben Chloräthyl und Äther die Bildung von etwas Äthylalkohol nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, daß dieses abweichende Verhalten des Triäthyloxoniumchloroaluminats mit der Unbeständigkeit des $AlCl_4$-Ions in wäßriger Lösung zusammenhängt. Das Oxoniumsalz zersetzt sich daher beim Auflösen in Wasser sofort in Aluminiumchlorid (bez. dessen Hydrolysenprodukte) und Triäthyloxoniumchlorid, das dann infolge seiner Unbeständigkeit momentan weiter in Chloräthyl und Äther zerfällt. Da die Bildung des Alkohols auf einer Alkylierung des Hydroxylions durch das Triäthyloxoniumion beruht, nimmt dessen Menge mit wachsender OH-Ionenkonzentration, d. h. also beim Zersetzen des Salzes mit Lauge zu. Eine Zwischenstellung zwischen den borfluorwasserstoffsauren bez. ferrichlorwasserstoffsauren Salzen einerseits und den aluminiumchlorwasserstoffsauren Salzen andererseits nehmen die Salze der Antimonchlorwasserstoffsäure ein, indem bei der Zerlegung mit verdünnter Lauge neben Alkohol und Äther reichliche Mengen Chloräthyl entstehen, die Spaltung also nach beiden möglichen Richtungen verläuft. Allerdings ist ein direkter Vergleich insofern nicht möglich, als die Salze der Antimonchlorwasserstoffsäure in Wasser unlöslich sind.

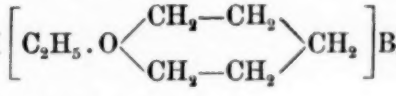
Zu einem bemerkenswerten Ergebnis hat die Hydrolyse bez. die Einwirkung von Lauge auf das oben erwähnte Äthyltetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat geführt. Hierbei entstehen, neben Äthylalkohol und Tetramethylen-

oxyd, zur Hauptsache unter Aufspaltung des Tetramethylenoxydringes der Monoäthyläther des Tetramethylenglykols $C_2H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ und der entsprechende bimolekulare Äther $C_2H_5.O.(CH_2)_4.O.(CH_2)_4.OC_2H_5$. Die Aufspaltung des Tetramethylenoxydringes



ist ein vollständiges Analogon zu den bekannten Aufspaltungen der cyclischen Amine bei der erschöpfenden Methylierung nach Hofmann, nur daß die Reaktion, entsprechend der viel größeren Reaktionsfähigkeit der tertiären Oxoniumsalze gegenüber den quartären Ammoniumsalzen bereits bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Abspaltung von Wasser verläuft. Die Entstehung des bimolekularen Äthers, dessen Menge je nach den Reaktionsbedingungen wechselt, kann durch Einwirkung des monomolekularen Äthers auf das Oxoniumsalz erklärt werden. Die beschriebene Aufspaltung der ringförmigen Äther soll im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen in einer späteren Arbeit eingehend behandelt werden.

Die Hydrolyse der Trialkyoxonium-borfluoride beim Auflösen in Wasser erfolgt nicht momentan. Wir haben den zeitlichen Verlauf derselben bei einigen Vertretern durch Bestimmung der Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen verfolgt. Letztere muß, da im Verlaufe der Hydrolyse das Trialkyl-oxoniumion durch das viel schneller wandernde Wasserstoffion ersetzt wird, stark zunehmen, um bei vollständiger Hydrolyse praktisch konstant zu werden, da die hydrolytische Spaltung des BF_4-Ions nur sehr langsam erfolgt. In der folgenden Kurventafel sind die auf diese Weise ermittelten Hydrolysengeschwindigkeiten der folgenden Oxoniumsalze

I $[(CH_3)_3O]BF_4$ II $[(C_2H_5)_3O]BF_4$ III 

wiedergegeben (S. 102).

Wie man sieht, zeigen die verschiedenen Oxoniumsalze hinsichtlich ihrer Hydrolysengeschwindigkeit sehr große Unterschiede. Besonders bemerkenswert ist die viel größere Beständigkeit des Triäthyl-oxoniumborfluorids gegenüber dem Trimethyl-oxoniumsalz.

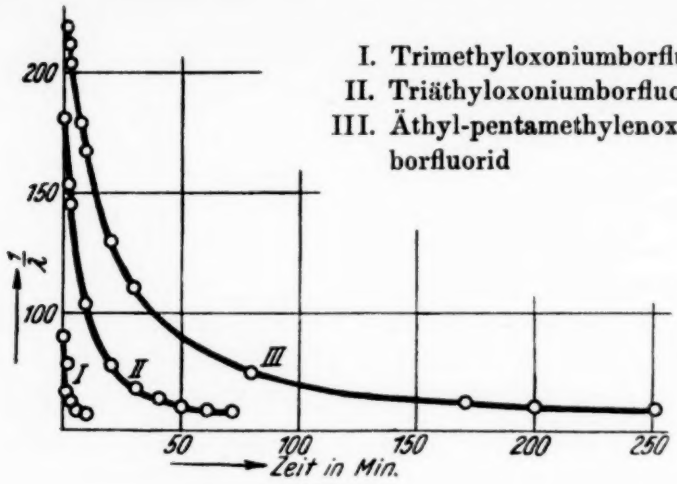


Abb. 2

In Übereinstimmung damit steht der bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilte Verlauf der thermischen Spaltung des Dimethyl-äthyl-oxoniumborfluorids

$$\left[\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!:\!O.CH_3\right]BF_4 \longrightarrow \begin{cases}\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O\ldots BF_3 + CH_3F\,(75\,\%)\\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!O\ldots BF_3 + C_2H_5F\,(25\,\%)\end{cases}$$

aus dem hervorgeht, daß die Methylgruppe erheblich leichter als Ion abgelöst wird als die Äthylgruppe.

Die durch Leitfähigkeitsmessungen gewonnenen Ergebnisse der Hydrolysengeschwindigkeit der Trialkyloxonium-borfluoride konnten durch eine zweite Bestimmungsmethode bestätigt werden. Dieselbe besteht darin, daß man nach bestimmten Zeiten die in der wäßrigen Lösung noch vorhandenen Oxoniumsalze in der weiter unten beschriebenen Weise durch Zusatz von Natriumquecksilberjodidlösung als schwerlösliche HgJ_3-Salze ausfällt und zur Wägung bringt. Die so bei den obigen Oxoniumsalzen erhaltenen Hydrolysengeschwindigkeiten stimmen mit den durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Werten so weitgehend überein, daß wir auf eine Wiedergabe der Kurven verzichten können. Es seien daher in der folgenden Tabelle nur die auf diese Weise gefundenen Zerfallszeiten der Oxoniumborfluoride zusammengestellt, wobei auch der durch Leitfähigkeitsmessungen nicht ermittelte Wert des Tri-n-propyl-oxoniumborfluorids mit aufgenommen ist (Temp. 18°, Konz. 0,0528 n).

Oxoniumsalz	Zerfallszeit in Minuten
Trimethyl-	8
Triäthyl-	80
Tri-n-propyl-	120
Äthyl-pentamethylen- .	220

Für das Triäthyloxonium-tetrachloroferriat fanden wir ungefähr die gleiche Zerfallszeit wie für das entsprechende borfluorwasserstoffsaure Salz, was auch zu erwarten war, da ja in beiden Fällen die gleichen Zerfallsprodukte: Alkohol und Äther entstehen.

Der zeitliche Verlauf der Hydrolyse der Trialkyloxoniumborfluoride beweist, daß die Trialkyloxonium-hydroxyde $[R_3O]OH$, bez. deren Ionen, in wäßriger Lösung für einige Zeit beständig sind. Wir haben daher versucht, die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxonium-hydroxyds in wäßriger Lösung zu bestimmen, um sie mit denjenigen des Triäthylsulfonium- und Tetraäthylammonium-hydroxyds zu vergleichen. Zu diesem Zweck haben wir eine gewogene Menge Triäthyloxonium-borfluorid mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und den durch die Umsetzung

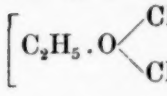
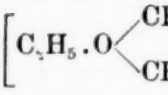
$$[R_3O]^+ + OH^- = R_2O + ROH$$

bedingten zeitlichen Abfall der Leitfähigkeit bis zum Konstantwerden derselben (etwa 1 Stunde) bestimmt und graphisch aufgetragen. Die Versuche wurden in 1/10-, 1/100- und 1/400-normaler Lösung bei 20° durchgeführt. Da es nicht möglich ist, die Konzentration an Triäthyloxoniumhydroxyd, welche der jeweilig gemessenen spezifischen Leitfähigkeit entspricht, auch nur annähernd quantitativ zu bestimmen, läßt sich aus den auf diese Weise erhaltenen Kurven die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxonium-hydroxyds nicht ohne weiteres ablesen. Wir haben uns daher so geholfen, daß wir mit Hilfe der erhaltenen Kurven die spezifische Leitfähigkeit der Lösung zur Zeit Null, d. h. bei der durch die Einwaage bekannten Anfangskonzentration durch Extrapolation auf graphischem Wege ermittelten. Auf diesem Wege erhielten wir die folgenden Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds bei 20°:

v	10	100	400	∞
Λ	187	192	197	etwa 200

Die so gewonnenen Zahlen sind natürlich nur als Näherungswerte zu betrachten. Ein Vergleich mit den Äquivalentleitfähigkeiten des Tetraäthylammonium-hydroxyds $\Lambda_\infty = 211{,}5$ (25°) und Triäthylsulfonium-hydroxyds $\Lambda_\infty = 215{,}8$ (25°)[1]) zeigt jedoch, daß sich das Triäthyloxonium-hydroxyd diesen Basen in bezug auf seine Stärke vollkommen anschließt, d. h. daß alle diese Oniumbasen in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert sind.

Da die Trialkyloxoniumborfluoride beim Auflösen in Wasser nicht momentan zersetzt werden, ist es möglich, aus ihnen durch doppelte Umsetzung in wäßriger Lösung schwerlösliche Oxoniumsalze anderer Säuren zu gewinnen. Auf diese Weise wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführten tertiären Oxoniumsalze hergestellt.

$[(CH_3)_3O]AuCl_4$	$[(CH_3)_3O]_2PtCl_6$
$[C_2H_5)_3O]AuCl_4$	$[(C_2H_5)_3O]_2PtCl_6$
$[CH_3)_2C_4H_5O]AuCl_4$	$[(CH_3)_3O]SbCl_6$
	$[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$
$[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$	$[(CH_3)_3O]Bi_2J_7$
$[(CH_3)_3O]HgJ_3$	$[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$
$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$	$[(C_2H_5)_3O]Bi_2Cl_7$
	$[(C_2H_5)_3O]_2H_2\,[Fe(CN)_6]+2H_2O$
	$[(C_2H_5)_3O]O.C_6H_2(NO_2)_3$[2])

Außerdem wurde qualitativ festgestellt, daß die Natriumsalze der Quecksilber-chlorwasserstoffsäure, Quecksilber-bromwasserstoffsäure und der Cadmium-jodwasserstoffsäure mit den Oxoniumborfluoriden schwer lösliche, aber unbeständige Niederschläge geben. Keine Fällungen entstanden mit den Natriumsalzen der Überchlorsäure und der Zinnbromwasserstoffsäure. Beim Eintragen der Oxoniumborfluoride in die wäßrige Lösung von Reineckes Salz $[(NH_3)_2Cr(CNS)_4]NH_4$ wurde kein Oxoniumsalz, sondern der Ester der Reineckesäure erhalten.

---

[1]) Bredig, Z. phys. Chem. **13**, 289 (1894).

[2]) Vgl. die 1. Abhdlg. S. 267.

Die Beständigkeit der so dargestellten Oxoniumsalze ist sehr verschieden. Am beständigsten sind die antimonchlorwasserstoffsauren Salze; dann folgen diejenigen der Goldchlorwasserstoffsäure. Diese Salze halten sich in reinem Zustande bei Abwesenheit von Feuchtigkeit lange Zeit unverändert. Sehr unbeständig sind die Salze der Wismut- und Cadmiumjodwasserstoffsäure. Sie zerfallen schon in ganz kurzer Zeit und konnten daher nur zum Teil in reinem Zustande isoliert werden. Eine Zwischenstellung nehmen die Salze der Quecksilber-jodwasserstoffsäure, sowie der Platin- und Zinn-chlorwasserstoffsäure ein. Diese Salze lassen sich ohne Schwierigkeit in reinem Zustande gewinnen, zerfallen jedoch nach einiger Zeit in Halogenalkyl und die Ätherate der Metall- bez. Nichtmetall-haloide oder deren Spaltstücke:

$$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3 = (C_2H_5)_2O + C_2H_5J + HgJ_2$$

$$[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6 = SnCl_4, 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl.$$

Das quecksilber-jodwasserstoffsaure Triäthyloxoniumsalz zerfällt bei 50° bereits innerhalb 5 Minuten in dem oben angegebenen Sinne, während die Spaltung des stannichlorwasserstoffsauren Salzes in Zinntetrachlorid-ätherat und Chloräthyl bei Zimmertemperatur erst nach etwa 7 Tagen beendet ist.

Natriumwismutjodid fällt aus einer wäßrigen Lösung von Triäthyloxonium-borfluorid zunächst ein ziegelrotes Salz der Zusammensetzung $[(C_2H_5)_3O]BiJ_4$, das schon bei 0° sehr rasch in das stabilere, dunkelrote Salz $[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$ übergeht:

$$2[(C_2H_5)_3O]BiJ_4 = [(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7 + (C_2H_5)_2O + C_2H_5J.$$

Auf eine sehr einfache Weise haben wir die relative Beständigkeit verschiedener HgJ_3-Salze bestimmt, nämlich dadurch, daß wir die ausgefällten Oxoniumsalze mit überschüssigem Fällungsreagens, das das entstehende Quecksilberjodid auflöst, bei Zimmertemperatur schüttelten. Es wurde dann die Zeit festgestellt, die bis zum vollständigen Verschwinden des Niederschlages erforderlich ist. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen.

Oxoniumsalz	$[(CH_3)_3O]HgJ_3$	$[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$	$\left[C_2H_5.O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH_2\right]HgJ_3$
Zeit b. z. Verschw. d. Niedrschl. in Minuten	0,3	360	2160

Ein Vergleich der obigen Zahlenwerte mit den Hydrolysengeschwindigkeiten der entsprechenden Oxoniumborfluoride (S. 102) zeigt, daß zwischen der thermischen Spaltung der Trialkyloxoniumsalze und ihrem hydrolytischen Zerfall eine weitgehende Parallele besteht. Die Reihenfolge der Ablösbarkeit der Alkylionen ist in beiden Fällen, wie es nicht anders zu erwarten war, die gleiche.

Löst man die Trialkyl-oxoniumborfluoride in Wasser, welches Halogenionen oder auch andere Anionen enthält, so kann neben einer Alkylierung des Hydroxylions auch eine solche der Anionen eintreten, d. h. es spielen sich in einer solchen Lösung folgende beiden Reaktionen nebeneinander ab:

$$\text{I} \quad [R_3O]^+ + OH^- = R_2O + ROH$$

$$\text{II} \quad [R_3O]^+ + An^- = R_2O + RAn$$

Der Umfang der beiden nebeneinander verlaufenden Konkurrenzreaktionen läßt sich sehr leicht durch eine Titration der bei der Reaktion I entstehenden Säure bestimmen. Eine derartige Untersuchung ist insofern von Interesse, als sie einen Anhaltspunkt vermittelt über die Abhängigkeit der Stabilität der Oxoniumsalze von der Natur des Anions. Je schwerer das Anion alkylierbar ist, um so stabiler muß das betreffende Oxoniumsalz auch in festem Zustande sein. Wir untersuchten zunächst die verschiedene Alkylierbarkeit der Halogen- und Pseudohalogen-ionen. Zu diesem Zweck wurde unter gleichen äußeren Bedingungen die gleiche Menge Triäthyloxoniumborfluorid in eine wäßrige Lösung von 2 Mol. Natriumfluorid, -chlorid, -bromid, -jodid, -rhodanid und -cyanid eingetragen und nach Ablauf der Reaktion, erkennbar an dem Konstantwerden der Leitfähigkeit (etwa 1 Stunde), die entstandene freie Säure titrimetrisch bestimmt[1]). Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in folgender Tabelle zusammengestellt.

Halogen- bez. Pseudohalogen-ion	F′	Cl′	Br′	J′	CNS′	CN′
Gebildetes Halogenalkyl in %	Spur	12	23	53	64	55

[1]) Beim Cyanid wurde die Abnahme an titrierbarem Cyanion nach Liebig bestimmt.

Wie man sieht, wächst die Alkylierbarkeit der Halogenionen symbath mit ihrer Polarisierbarkeit. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der für das Cyanion gefundene Wert nicht ohne weiteres mit den übrigen zu vergleichen ist, da die wäßrige Cyankalilösung stark alkalisch reagiert, die OH-Ionenkonzentration in diesem Falle also um mehrere Zehnerpotenzen größer ist, als bei den übrigen Versuchen. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes kann man annehmen, daß die Alkylierungsgeschwindigkeit des Cyanions unter den Halogen- bzw. Pseudohalogen-Ionen am größten ist. Anschließend an diese Versuche haben wir auch die Alkylierbarkeit einiger anderer, schwer polarisierbarer Anionen, und zwar des NO_3-, JO_3- und ClO_4-Ions geprüft. Erwartungsgemäß werden diese Anionen unter den eingehaltenen Bedingungen nicht alkyliert. Es entstehen ausschließlich die Hydrolysenprodukte dieser Salze: Äther, Alkohol und freie Säure.

Die Polarisierbarkeit des Anions ist neben der Platzfrage am Sauerstoffatom der wichtigste Faktor, der die Stabilität der tertiären Oxoniumsalze bestimmt. So erklärt sich die relativ große Beständigkeit der Oxoniumsalze der komplexen Halogenosäuren, deren Anionen infolge ihres symmetrischen Aufbaus besonders schwer deformierbar sind[1]). Je höher das Zentralatom aufgeladen ist und je schwerer polarisierbar die an dem Aufbau beteiligten Halogenionen sind, um so größer ist die Stabilität des Halogenosäureions, um so beständiger sind damit auch die Oxoniumsalze. Mehrwertige Halogenosäureionen sind leichter deformierbar als einwertige. Demgemäß ergibt sich folgende Reihenfolge hinsichtlich der Stabilität der Trialkyloxoniumsalze

$$SbCl'_6 > BF'_4 > FeCl'_4 > AlCl'_4 > SnCl_6'' .$$

[1]) Auch die Hydroxoniumsalze der Halogenosäuren, denn als solche sind die stets mit Wasser krystallisierenden Halogenosäuren zu betrachten (vgl. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1941 (1927), zeigen eine bemerkenswerte Beständigkeit. Das gleiche gilt für die meisten Dialkyloxoniumsalze (Hütz, Diss. Marburg 1937). Auffallenderweise ließen sich jedoch weder von der Borfluorwasserstoffsäure noch von der Antimonchlorwasserstoffsäure, deren Trialkyloxoniumsalze die beständigsten sind, entsprechende Dialkyloxoniumsalze gewinnen. Weder Borfluoridätherat noch Antimonpentachloridätherat vereinigen sich mit Fluor- bzw. Chlorwasserstoff.

Dieser Zusammenhang zwischen Stabilität und Polarsierbarkeit des Anions ist nicht spezifisch für die Oxoniumsalze, sondern gilt für alle Klassen von Oniumsalzen, auch für die Diazoniumsalze, von denen ja bereits bekannt ist, daß sich ihre Salze von Halogenosäuren durch eine besonders große Beständigkeit auszeichnen[1]).

Selbstverständlich spielt auch die Natur der Alkylgruppen im Trialkyloxonium-kation, ihre polarisierende Wirkung und ihre Polarisierbarkeit für die Stabilität der Trialkyloxoniumsalze eine wichtige Rolle, doch lassen sich nach dieser Richtung hin in bezug auf das Verhalten der Alkylgruppen noch keine sicheren Aussagen machen. In den Dialkyloxoniumsalzen $[R_2OH]X$, äußert sich die stark polarisierende Wirkung des Wasserstoffions in einer starken Deformation des Anions, die so weit gehen kann, daß es bei einigermaßen leicht polarsierbaren Anionen schon bei ganz tiefen Temperaturen zu einem vollständigen Übergang des Wasserstoffions zum Anion kommen kann. Die Dialkyloxoniumsalze nähern sich damit dem Zustande von Molekülverbindungen der Formel $R_2O...HX$[2]). Auf einen derartigen starken Deformationseffekt möchten wir auch die auffallenden Beobachtungen von Briegleb und Mitarbeitern[3]) über die Ramanspektren von Mono- und Di-alkyloxoniumsalzen zurückführen, die die Verfasser zu der recht eigenartigen und elektronentheoretisch kaum haltbaren Formulierung dieser Verbindungen unter der Annahme von valenzmäßig vierwertigem Sauerstoff geführt haben.

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

Bereits in unserer ersten Abhandlung haben wir eine ganze Reihe von Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze beschrieben, die alle auf der Leichtigkeit beruhen, mit der eine der Alkylgruppen von Trialkyloxoniumion als Alkylkation abgelöst und auf andere sauerstoff-, schwefel- oder stickstoff-haltige Moleküle oder Ionen übertragen wird, sofern dieselben ein zur Aufnahme des Alkylions befähigtes unverbundenes

---

[1]) E. P. 673576, C. **1930** II, 1281.
[2]) Vgl. Fajaus, Z. physik. Chem. **137**, 361 (1928).
[3]) Z. physik. Chem. Abt. B **37**, 260 (1937).

Elektronenpaar besitzen. Wir ergänzen diese Mitteilungen durch Beibringung weiterer Beispiele, wobei wir vorwiegend solche Substanzen ausgewählt haben, die mit Hilfe von Halogenalkylen und Dialkylsulfaten nicht oder nur schwierig alkylierbar sind.

Harnstoff, der sich mit Jodäthyl und Dimethylsulfat[1]) nur schwer alkylieren läßt, reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht mit dem Triäthyloxoniumborfluorid unter Bildung des borfluorwasserstoffsauren O-Äthyl-isoharnstoffs:

$$C(=O)(NH_2)_2 + [(C_2H_5)_3O]BF_4 = \left[C(=O\,.\,C_2H_5)(NH_2)_2\right]BF_4 + (C_2H_5)_2O$$

Dabei bleibt es unentschieden, ob in dem entstehenden Salz ein Oxonium-, Ammonium- oder Carbenium-salz vorliegt, deren Kationen zueinander im Verhältnis der Mesomerie stehen. Die wahre Elektronenverteilung entspricht demnach einem Zwischenzustand zwischen den drei Grenzzuständen[2]).

In ähnlicher Weise wie der Harnstoff, liefert auch das Acetamid, das mit anderen Alkylierungsmitteln nicht reagiert[3]), mit dem Triäthyloxonium-borfluorid den borfluorwasserstoffsauren Acetiminoäther

$$CH_3\,.\,C(=O)(NH_2) + [(C_2H_5)_3O]BF_4 = \left[CH_3\,.\,C(=O\,.\,C_2H_5)(NH_2)\right]BF_4 + (C_2H_5)_2O$$

Diäthylsulfoxyd und Trimethylaminoxyd setzen sich sowohl mit Triäthyloxoniumborfluorid, wie auch mit dem entsprechenden antimonchlorwasserstoffsauren Salz um zu den Diäthyl-oxäthyl-sulfonium- bez. Trimethyl-oxäthyl-ammoniumsalzen

$$(C_2H_5)_2S \rightarrow O + [(C_2H_5)_3O]X = \left[(C_2H_5)_2S{-}O\,.\,C_2H_5\right]X + (C_2H_5)_2O$$

$$(CH_3)_3N \rightarrow O + [(C_2H_5)_3O]X = \left[(CH_3)_3N{-}O\,.\,C_2H_5\right]X + (C_2H_5)_2O$$

[1]) Werner, J. chem. Soc., London **105**, 927 (1904).

[2]) Das gleiche gilt auch für die in der ersten Mitteilung beschriebenen Alkylierungsprodukte der Ketone, des Cumarins und des Dimethylpyrons. Auch bei diesen Verbindungen dürfte es sich um Zwischenzustände zwischen Oxonium- und Carbeniumsalzen handeln.

[3]) Vgl. die Methylierung des Benzamids mit Dimethylsulfat, Bühner, Liebigs Ann. Chem. **333**, 289 (1904).

Benzonitril reagiert in etwas komplizierterer Weise mit dem Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat. Offenbar erfolgt in erster Phase gleichfalls eine einfache Übertragung eines Alkylions vom Triäthyloxoniumion auf das Stickstoffatom des Benzonitrils

$$C_6H_5 . C{\equiv}N + [(C_2H_5)_3O]AlCl_4 = [C_6H_5 . C{\equiv}N . C_2H_5]AlCl_4 + (C_2H_5)_2O$$

Das so entstehende aluminiumchlorwasserstoffsaure Salz setzt sich jedoch sofort weiter mit einem zweiten Molekül Benzonitril um unter Bildung von N-Äthyl-benzimidchlorid und der $AlCl_3$-Verbindung des Benzonitrils

$$[C_6H_5.C{\equiv}N.C_2H_5]AlCl_4 + C_6H_5CN = C_6H_5.C{<}\begin{matrix}NC_2H_5\\Cl\end{matrix} + C_6H_5CN, AlCl_3$$

Die Molekülverbindung scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch in krystallisierter Form aus; das N-Äthyl-benzimid-chlorid wurde durch Überführung in das N-Äthylbenzamid charakterisiert.

Alle diese Umsetzungen zeigen die überragende Reaktionsfähigkeit der Trialkyloxoniumsalze, die ihnen eine Sonderstellung unter allen bisher bekannten peralkylierten Oniumsalzen zuweist.

Die Untersuchungen über die Trialkyloxoniumsalze werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

1. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde.
2. Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Anlagerung von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetall-haloidätherate.
3. Darstellung innerer tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Borfluorid-ätheraten auf Äthylenoxyde.
4. Darstellung innerer quartärer Ammoniumsalze durch Einwirkung von Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyde.
5. Einwirkung von solchen Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde, die keine tertiären Oxoniumsalze liefern.

II. Eigenschaften und Umsetzungen tertiärer Oxoniumsalze

1. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit tertiärer Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd.
2. Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds.
3. Umsetzungen der tertiären Oxoniumsalze mit Äthern.
4. Darstellung von in Wasser schwerlöslichen tertiären Oxoniumsalzen durch Umsetzung von Trialkyloxonium-borfluoriden mit Halogenosalzen in wäßriger Lösung.

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

I. Bildungsweisen tertiärer Oxoniumsalze

1. *Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde*

Wir geben zunächst eine verbesserte Darstellungsweise des bereits in der 1. Abhandlung beschriebenen

Triäthyloxonium-borfluorids, $[(C_2H_5)_3O]BF_4$

Es hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßiger ist, die Reaktion, anstatt in der Kälte, in siedendem Äther vor sich gehen zu lassen und zwecks vollständiger Ausnutzung des Borfluorid-ätherats einen kleinen Überschuß an Epichlorhydrin zu verwenden.

In einem Dreihalskolben, der mit eingeschliffenem Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler versehen ist, läßt man zu einer Lösung von 19 g Borfluorid-ätherat (1 Mol.) in 50 ccm Äther 14 g Epichlorhydrin (etwa 1,1 Mol.) hinzutropfen. Die Tropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß der Äther in ständigem, kräftigem Sieden bleibt. Wenn alles Epichlorhydrin zugegeben ist, manchmal auch schon früher, beginnt das sich anfangs ölig abscheidende Reaktionsprodukt fest zu werden. Man rührt noch zwei Stunden lang, läßt dann über Nacht stehen und saugt das Triäthyl-oxonium-borfluorid mit Hilfe einer Tauchsinternutsche unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit ab. Nach viermaligem Waschen mit Äther, wobei das Salz jedesmal mit einem Spatel gut durchgearbeitet wird, wird im Vakuum getrocknet. Nach etwa 10 Minuten soll der Äther verjagt sein und das Salz nicht mehr an den Wandungen des Kolbens kleben. Vorbedingung für das Gelingen ist sorgfältiger Ausschluß der Feuchtigkeit. Ausbeute 19 g = 100 % bezogen auf das angewandte Borfluorid-ätherat. Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen 92°.

Auch die S. 131 angegebene Darstellung des Triäthyloxonium-borfluorids in zwei Phasen führt zu einem reinen, völlig chlorfreien Oxoniumsalz. Die beiden Darstellungsmethoden sind etwa gleichwertig.

Tri-n-propyloxonium-borfluorid, $[(n\text{-}C_3H_7)_3O]BF_4$

In eine Lösung von 6,4 g Borfluorid-n-propylätherat (1 Mol.) in 40 ccm n-Propyläther läßt man unter Rühren und Kühlung

mit Äther–Kohlensäure 4,6 g Epichlorhydrin langsam eintropfen. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des inneren tertiären Oxoniumsalzes in Form farbloser Krystalle. Man rührt noch etwa 4 Stunden und fügt dann weitere 6,4 g des Ätherats tropfenweise hinzu. Dann wird die Kühlung entfernt. Das Salz verwandelt sich zunächst in eine zähe Masse, die sich nach $^1/_4$ Stunde verflüssigt. Hierbei scheidet sich ein Öl ab, das nach etwa 5 Stunden durch kurzes Abkühlen zur Krystallisation gebracht wird. Nach 12 Stunden wird das Salz unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt, 3—4 Mal mit je 10 ccm n-Propyläther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator über A-Kohle getrocknet. Ausbeute 3,5 g Tri-n-propyloxonium-borfluorid, entsprechend 30 % der Theorie. Das Salz schmilzt bei 73—74° unter Zersetzung und ist vollkommen chlorfrei, enthält also kein inneres Salz. Es ist löslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Nitromethan und Nitrobenzol, unlöslich in Chloroform und Äther.

142,4 mg Subst.: 242,1 mg Nitron-BF_4.

$C_9H_{21}OBF_4$ (231,9) Ber. BF_4 37,40 Gef. BF_4 36,82

Die wäßrige Lösung liefert auf Zusatz von Natriumquecksilberjodid eine gelbliche Fällung des HgJ_3-Salzes. Bei der Zerlegung mit Sodalösung wurden n-Propylalkohol und n-Propyläther in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin

Trimethyloxonium-hexachloroantimoniat, $[(CH_3)_3O]SbCl_6$

75 g Antimonpentachlorid ($^1/_4$ Mol) werden unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure und Rühren unter Feuchtigkeitsabschluß in 100 ccm Dimethyläther eingetropft. Nach Zugabe von etwa 30 % des verwendeten Antimonpentachlorids fällt das Ätherat in Form schöner farbloser, prismatischer Nadeln aus. Nachdem alles Antimonpentachlorid eingetragen ist, läßt man langsam 11,6 g Epichlorhydrin ($^1/_8$ Mol) zutropfen. Es fällt ein reichlicher farbloser Niederschlag aus, der nach mehrstündigem Stehen im Kältegemisch mit Hilfe einer Tauchnutsche von der überstehenden ätherischen Lösung getrennt wird. Das nach dem Absaugen zurückbleibende farblose, feinkrystallinische

Trimethyloxonium-hexachloroantimoniat wird dreimal mit Tetrachlorkohlenstoff, einmal mit Petroläther gut gewaschen und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd, A-Kohle und Ätzkali getrocknet. Erhalten werden 47,1 g = 95,5% d. Th.

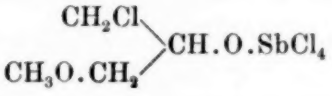
Das Salz ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Leicht löslich ist es nur in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas löst es sich in der Wärme in Nitrobenzol. Zur Reinigung wird es in Nitromethan gelöst und vorsichtig mit Äthylenchlorid oder Äther wieder ausgefällt. Man erhält auf diese Weise kleine, farblose, glänzende, prismatische Krystalle, die bei 158° nach vorherigem Sintern bei 156° unter Zersetzung schmelzen.

0,3130, 0,3164 g Subst.: 47,20, 47,95 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2696, 0,4201 g Subst.: 13,5, 21,1 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_3H_9OCl_6Sb$ (395,57) Ber. Cl 53,78 Sb 30,79
Gef. „ 53,64, 53,74 „ 30,5, 30,6

Das Salz ist in verschlossenem Gefäß monatelang unzersetzt haltbar. In Wasser ist es vollständig unlöslich.

Das bei der Darstellung des Oxoniumsalzes anfallende ätherische Filtrat hinterläßt beim Abdampfen 48,1 g eines bräunlichen zähen Öles, das auch nach wochenlangem Stehen nicht einwandfrei zur Krystallisation zu bringen war. Zum Nachweis, daß es sich hierbei um die Verbindung



handelt, haben wir das Öl mit Seignettesalz und Kalilauge zerlegt, wobei darauf zu achten ist, daß die Lösung immer neutral gegen Lackmus reagiert. Diese Vorsichtsmaßregel ist notwendig, da wir festgestellt haben, daß die γ-Chlorpropylenglykol-monoalkyläther schon beim Schütteln mit n/10-Natronlauge innerhalb 5 Minuten quantitativ unter HCl-Abspaltung in die Epihydrin-alkyläther übergehen (vgl. weiter unten). Das sich abscheidende Öl liefert bei der üblichen Aufarbeitung 8,7 g γ-Chlorpropylenglykol-monomethyläther vom Siedepunkt 170—174°.

0,2143 g Subst.: 17,00 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2110 g Subst.: 39,0 ccm Methan bei 18°/753 mm.

$C_4H_9O_2Cl$ (124,53) Ber. Cl 28,47 OH 13,6 Gef. Cl 28,1 OH 13,7

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin

Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

165 g Antimonpentachlorid (2 Mol.) läßt man unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure, Feuchtigkeitsabschluß und Rühren in 400 ccm absoluten Äther, der vorher auf —70—80° abgekühlt ist, eintropfen. Die Geschwindigkeit des Eintropfens kann bis zu 4—5 Tropfen in der Sekunde betragen, es ist nur durch lebhaftes Rühren für rasche Verteilung des Antimonpentachlorids zu sorgen. Da das Antimonpentachloridätherat in Äther ziemlich löslich ist, fällt es erst nach einiger Zeit in Form eines schneeweißen, krystallinen Pulvers aus. Nach Zugabe des Antimonpentachlorids läßt man 25,1 g Epichlorhydrin (1 Mol.) nicht zu langsam unter starkem Rühren zufließen. Es fällt sehr rasch ein dichter weißer Niederschlag aus, der bald die ganze Flüssigkeit erfüllt, so daß das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse erstarrt und der Rührer stehen bleibt. Nach Fortnahme der Kühlung, was am besten erst eine Stunde nach Beendigung der Epichlorhydrinzugabe geschieht, verflüssigt sich die weiße Masse zusehends. Schließlich ist sie vollständig in ein schwach gelbrotes Öl übergegangen, während der darüber befindliche Äther bei richtiger Arbeitsweise nur sehr schwach gefärbt sein darf. Der Rührer, der sobald wie irgend möglich wieder in Betrieb gesetzt wird, bleibt danach so lange in Gang, bis das Öl allmählich krystallin geworden ist, was nach etwa 2 Stunden der Fall ist. Das Oxoniumsalz wird hierauf unter sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, zur Reinigung sechsmal mit 100—150 ccm Äther unter gelindem Erwärmen ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 113 g = 95 % d. Th.

Das Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat ist wesentlich leichter löslich als das Trimethyloxoniumsalz. So ist es nicht nur in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sondern auch in Nitrobenzol in der Kälte sehr leicht löslich. In der Wärme löst es sich in Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenchlorid, dagegen ist es unlöslich in Äther und Kohlenwasserstoffen. Aus Äthylen-

chlorid erhält man es in Form dünner, langer Nadeln vom Schmp. 135—137° u. Zers.

0,3235 g Subst.: 44,20 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2200 g Subst.: 10,3 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{15}OCl_6Sb$ (437,6)	Ber. Cl 48,58	Sb 27,83
	Gef. „ 48,57	„ 27,82

Das Oxoniumsalz ist bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit lange Zeit unverändert haltbar. Beim Erhitzen zerfällt es unter Abspaltung von Chloräthyl. Beim Zerlegen mit wäßriger Lauge entstehen Äther, Alkohol und Chloräthyl in wechselnden Mengen. Aus 109 g Oxoniumsalz wurden bei der Zerlegung mit etwa 30%iger Kalilauge 16,9 g Äther, 6,5 g Alkohol und 3,6 g Chloräthyl erhalten.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Äthers 103,8 g eines hellbraun gefärbten, krystallinischen Rückstandes, aus dem durch Umkrystallisieren aus Äthylenbromid oder Cyclohexan 28,7 g vom Antimonchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ C_2H_5O.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.O.SbCl_4$ erhalten wurden. Dasselbe bildet farblose, zu Rosetten vereinigte, prismatische Nadeln vom Schmp. 91°.

0,2431 g Subst.: 30,4 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,1639 g Subst: 8,20 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_5H_{10}O_2Cl_5Sb$ (401,13)	Ber. Cl 44,20	Sb 30,35
	Gef. „ 44,21	„ 30,45

Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Äther und Dioxan. In reinem Zustande ist sie nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich. Durch wäßrige Laugen wird sie augenblicklich unter Bildung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers gespalten. Aus 39 g der Verbindung wurden 10,5 g dieses Äthers vom Sdp. 178—184° erhalten (Ausbeute 82,5 %).

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Äthylenoxyd

Zu einer aus 74,8 g Antimonpentachlorid (¼ Mol.) und 300 ccm Äther in der oben beschriebenen Weise erhaltenen ätherischen Aufschlämmung von Antimonpentachlorid-ätherat läßt man unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure eine Auflösung

von 5,5 g Äthylenoxyd ($^1/_8$ Mol.) in 20 ccm Äther innerhalb 30 Minuten zutropfen. Das farblose krystallinische Reaktionsgemisch wird noch 6 Stunden weiter gerührt. Nachdem es auf Zimmertemperatur gekommen ist, wird der Niederschlag mit Hilfe einer Tauchnutsche abgesogen, wiederholt mit Äther nachgewaschen und getrocknet. Erhalten 43 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat vom Schmp. 132°; Ausbeute 79 % d. Th.

Die vom Oxoniumsalz abgetrennte ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers 41,5 g eines tiefdunkel gefärbten Öles, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Zum Nachweis des in diesem Öl enthaltenen Antimonchloralkoholats des Glykolmonoäthyläthers, $\begin{matrix}CH_2.O.SbCl_4\text{[1])}\\ |\\ CH_2—O.C_2H_5\end{matrix}$ wurden 35,1 g des Öles mit Seignettesalz und Kalilauge zerlegt. Hierbei wurden 1,8 g eines nicht ganz reinen Glykolmonoäthyläthers vom Sdp. 130—134° erhalten.

Einwirkung von Aluminiumchlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin

Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat, $[(C_2H_5)_3O]AlCl_4$

26,6 g wasserfreies, frisch sublimiertes Aluminiumchlorid (0,2 Mol) werden unter Kühlung mit Eiskochsalz in 200 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung von Aluminiumchloridätherat[2]) in Äther läßt man unter nicht zu starkem Rühren und ohne zu Kühlen in schneller Tropfenfolge 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Die zunächst auftretende Trübung verschwindet sofort wieder. Der Äther beginnt schon nach Zugabe der ersten ccm zu sieden und bald scheidet sich ein gelb gefärbtes schweres Öl ab. Ist alles zugetropft, so läßt man auf Zimmertemperatur erkalten, wobei das Öl in den meisten Fällen erst dann krystallisiert, wenn man es vorsichtig mit Eiswasser kühlt. Das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat krystallisiert dann in groben, dem Chlorammonium ähnlichen Krystallen aus. Sie werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und schließlich

---

[1]) Bei dem S. 128 beschriebenen, in zwei Reaktionsphasen durchgeführten Versuch haben wir die Verbindung auch krystallisiert erhalten.

[2]) Walker-Spencer, J. chem. Soc. London 85, 1106 (1904).

im Vakuum getrocknet. Man erhält auf diesem Wege 22,3 g reines Oxoniumsalz, das sind 82% der Theorie.

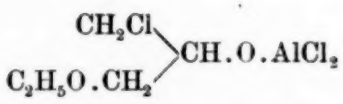
Gelegentlich kommt es vor, daß das Salz nicht fest werden will, oder daß neben dem Oxoniumsalz das weiter unten beschriebene Aluminiumchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers auskrystallisiert. Wir haben daher neuerdings die Darstellung insofern etwas abgeändert, als wir sie in zwei Phasen ausführen, d. h. zuerst aus 1 Mol. Aluminiumchloridätherat und 1 Mol. Epichlorhydrin das innere Oxoniumsalz darstellen und zu dem so erhaltenen Salz ein zweites Mol. Aluminiumchloridätherat hinzugeben. Ein kleiner Überschuß an Epichlorhydrin hat sich als vorteilhaft erwiesen. Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind die gleichen.

0,2891 g Subst. 0,6086 g AgCl. — 0,1712 g Subst.: 75,20 ccm n/10-$KBrO_3$.

$C_6H_{15}OAlCl_4$ (271,9) Ber. Cl 52,20 Al 9,92
Gef. „ 52,08 „ 9,88

Das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat schmilzt bei 72° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, noch schwerer löslich in Benzol und Dioxan. Außerordentlich leicht löslich ist das Salz in Nitromethan und Nitrobenzol. Zur Reinigung löst man es am besten in wenig Nitrobenzol ohne zu erwärmen und fällt es mit Äther wieder aus.

Engt man das bei der Darstellung des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat auf etwa ein Viertel ein, so krystallisiert beim Abkühlen das Aluminiumchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers von der Formel



in Form eines weißen Krystallpulvers aus. Erhalten 19 g = 86,4% d. Th. Die Verbindung ist in Äther ziemlich schwer löslich, in der Hitze löst sie sich in Chloroform, Benzol und Dioxan, krystallisiert aber beim Abkühlen nicht wieder aus. Der Schmp. der nicht umkrystallisierten Verbindung liegt bei 114—115°.

0,5117 g Subst.: 0,1123 g Al_2Cl_3. — 0,1335 g Subst.: 11,40 ccm n/10-$AgNO_3$ (hydrolysierbares Cl). — 0,1025 g Subst.: 13,10 ccm n/10-$AgNO_3$ (Gesamt-Cl).

$C_5H_{10}O_2AlCl_3$ (235,4)	Ber. Al 11,80	hydrol. Cl 30,12	Gesamt-Cl 45,18
	Gef. „ 11,60	„ „ 30,28	„ 45,32

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurden 5 g des Alkoholats in 50 ccm Äther suspendiert und unter Eis-Kochsalzkühlung mit der berechneten Menge verd. Natronlauge zersetzt. Bei Aufarbeiten der ätherischen Lösung wurden 2,6 g 3-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther vom $Sdp._{13}$ 71—73° erhalten.

Thermische Spaltung des Oxoniumsalzes. Beim Erhitzen zerfällt das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat kurz oberhalb seines Schmelzpunktes glatt in Chloräthyl und Aluminiumchlorid-ätherat:

$$[(C_2H_5)_3O]AlCl_4 = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O...AlCl_3.$$

15 g Oxoniumsalz werden in einem Rundkolben, der mit einer mit Äther–Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden ist, in einem Ölbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 85° schmilzt das Salz glatt zusammen und schon bei 86° beginnt eine stürmische Gasentwicklung. In der Vorlage kondensierten sich 2,2 g Chloräthyl vom Sdp. 14—15°. Der Rückstand von Aluminiumchlorid-ätherat erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Beim Zerlegen mit verdünnter Natronlauge wurden 3,4 g Äther isoliert.

Zersetzung des Oxoniumsalzes mit Wasser und Natronlauge. Beim Eintragen in Wasser wird das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat unter lebhafter Gasentwicklung (Chloräthyl) augenblicklich zersetzt.

Zu 16 g Oxoniumsalz, die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und einem Abgangsrohr versehenen Kolben befinden, läßt man unter Kühlung mit Eiswasser langsam Wasser zutropfen und kondensiert das entweichende Chloräthyl und den Äther in einer mit Eis–Kochsalz gekühlten Vorlage. Sobald als möglich setzt man den Rührer in Gang und erwärmt zum Schluß in einem Ölbad auf 80°. Man erhält 7,5 g einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die sich durch Destillation in 4,0 g Chloräthyl, Sdp. 14–16°, und 3,5 g Äther vom Sdp. 32–35°

trennen läßt. In der zurückbleibenden wäßrigen Lösung ist kein Äthylalkohol nachweisbar.

Zersetzt man das Oxoniumsalz anstatt mit Wasser mit 2n-Natronlauge, so erhält man neben Chloräthyl und Äther eine kleine Menge Alkohol. Aus 19 g Oxoniumsalz ließen sich 0,5 g Äthylalkohol vom Sdp. 80° isolieren.

Einwirkung von Ferrichloridätherat auf Epichlorhydrin

Triäthyloxonium-tetrachloroferriat, $[(C_2H_5)_3O]FeCl_4$

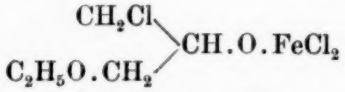
32,4 g sublimiertes Ferrichlorid (0,2 Mol) werden unter peinlichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in 140 ccm abs. Äther gelöst. Zu dieser braun gefärbten Lösung von Ferrichloridätherat läßt man ohne Kühlung unter heftigem Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es setzt sofort unter Aufsieden des Äthers eine lebhafte Reaktion ein. Man reguliert das Zutropfen so, daß der Äther im Sieden bleibt. Die anfangs trübe Lösung trennt sich bald in zwei Schichten, von denen die untere schwarz und undurchsichtig, die obere, ätherische tief weinrot gefärbt ist. Nachdem alles Epichlorhydrin zugetropft ist, läßt man das Gemisch auf Zimmertemperatur abkühlen. Schon kurze Zeit danach beginnt die Krystallisation der unteren Schicht zu einem hellbraunen Krystallbrei, der nach 2 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute an Triäthyloxonium-tetrachloroferriat beträgt 30,0 g, das sind 100% d. Th.

0,1619 g Subst.: 5,35 ccm n/10-$KMnO_4$. — 0,0672 g Subst.: 0,1282 g AgCl.

$C_6H_{15}OFeCl_4$ (300,8)	Ber.	Fe 18,56	Cl 47,15
	Gef.	„ 18,45	„ 47,20

Das erhaltene Oxoniumsalz schmilzt scharf bei 74° unter Zersetzung, löst sich klar und ohne Gasentwicklung (Chloräthyl) mit saurer Reaktion in Wasser auf. Die wäßrige etwa 0,05n-Lösung gibt noch nach 80 Minuten mit Natriumquecksilberjodid eine Fällung. Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan, Acetonitril, Benzonitril und flüssigem Schwefeldioxyd, weniger leicht in Nitrobenzol, Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es gelang nicht, ein geeignetes Krystallisationsmittel für das Salz zu finden.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert beim Einengen i. V. das Ferrichloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers von der Formel



in Form kleiner, gelber Krystallnadeln in einer Ausbeute von 89% d. Th. Die Verbindung ist löslich in Chloroform und Äthylenchlorid, schwer löslich in Äther und unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Eine Reinigung der Verbindung durch Umkrystallisieren war nicht möglich. Der Schmelzpunkt der nicht umkrystallisierten Verbindung liegt bei 103—105°.

0,1726 g Subst.: 6,50 ccm n/10-$KMnO_4$. — 0,2495 g Subst.: 18,87 ccm n/10-$AgNO_3$ (hydrol. Cl). — 0,2393 g Subst.: 27,24 ccm n/10-$AgNO_3$ (Gesamt-Cl).

$C_5H_{10}O_2FeCl_3$ (264,3)	Ber. Fe 21,13	hydrol. Cl 26,83	Gesamt-Cl 40,25
	Gef. „ 21,03	„ „ 26,82	„ 40,21

Zersetzung des Oxoniumsalzes durch Wasser. 15 g des Oxoniumsalzes werden in 250 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser gelöst und aus der klaren Lösung 100 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut 50 ccm abdestilliert. Nach dem Sättigen des Destillates mit Kaliumcarbonat wird ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge über Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther sorgfältig über einer Widmerspirale abgedampft. Bei der anschließenden Destillation wurden 1,9 g Äthylalkohol vom Sdp. 80—82° erhalten, das sind 82% d. Th.

2. *Darstellung tertiärer Oxoniumsalze durch Anlagerung von Halogenalkylen an Metall- und Nichtmetall-haloidätherate*

Anlagerung von Methylfluorid an Borfluorid-dimethylätherat

Trimethyloxoniumborfluorid, $[(CH_3)_3O]BF_4$

11,4 g Borfluorid-dimethylätherat (1,7 Mol.) und 2 g Methylfluorid (1 Mol.) werden in einer Bombe eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Oxoniumsalzes. Nach 3 Monaten wurde der Versuch aufgearbeitet und lieferte 3,3 g Trimethyloxonium-borfluorid = 38% d. Th. Das Salz gleicht in seinen

Eigenschaften dem bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Oxoniumsalz. Nur wurde der Schmelzpunkt wesentlich höher, nämlich bei 148° u. Zers. statt bei 124,5° gefunden, was darauf zurückzuführen ist, daß das aus Borfluorid-dimethyl-ätherat und Epichlorhydrin dargestellte Salz stets eine geringe Menge des inneren Salzes enthält.

0,2216 g Subst.: 0,5997 g Nitron-BF_4.

$C_3H_9OBF_4$ (147,9) Ber. F 51,4 Gef. F 51,5

Bemerkungen zur Fluorbestimmung. Das Fluor wurde anfangs nach der Starkschen Methode[1]) durch Fällung als Bleichlorofluorid bestimmt; hierbei stellte es sich heraus, daß zwar die BF_3-Verbindungen durch Bleichlorid sehr rasch als PbClF gefällt werden, die BF_4-Salze dagegen außerordentlich langsam und zum Teil 1—2-tägiges Erwärmen auf dem Wasserbade benötigten. Dieses Verhalten ist geradezu ein charakteristisches Merkmal zur Unterscheidung der BF_3- und BF_4-Verbindungen. Zur Analyse der BF_4-Salze wurde daher später die Fällung der Borfluorwasserstoffsäure mit Nitron nach der Vorschrift von Lange[2]) verwendet. Die Methode verlangt genaue Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen, führt dann aber sehr viel rascher und ebenso genau zum Ziel wie die Fällung mit Bleichlorid.

Beim vorsichtigen Erhitzen zerfällt das Trimethyloxoniumborfluorid ohne zu schmelzen glatt in Methylfluorid und Borfluorid-dimethylätherat. Aus 5 g Oxoniumsalz wurden 3,2 g Ätherat und 1,15 ccm Methylfluorid erhalten.

Anlagerung von Methylfluorid an Borfluorid-diäthylätherat

Methyl-diäthyl-oxoniumborfluorid, $[(CH_3)(C_2H_5)_2O]BF_4$

7 g Borfluorid-diäthylätherat und 2 g Fluormethyl werden in eine Bombenröhre eingeschmolzen und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 4 Monaten wurde der Ansatz aufgearbeitet und lieferte 4,6 g Methyl-diäthyloxonium-borfluorid = 52% d. Th. Das Salz schmilzt bei 99—100° u. Zers., ist unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Nitrobenzol, löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd.

[1]) Z. anorg. Chem. **70**, 173 (1911).

[2]) Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2110 (1926).

0,2631 g Subst.: 0,5985 g Nitron-BF_4.

$C_5H_{13}OBF_4$ (175,9) Ber. F 43,21 Gef. F 43,25

Einwirkung von n-Propylfluorid auf Borfluorid-dimethylätherat

Die Umsetzung führt nicht zu dem erwarteten Dimethyl-n-propyl-oxoniumborfluorid, vielmehr erhält man, wie der nachstehend beschriebene Versuch beweist, an dessen Stelle reines Trimethyloxonium-borfluorid, dessen Bildung durch eine Folge von Additions- und Dissoziationsvorgängen im folgenden Sinne

$$C_3H_7F + (CH_3)_2O \ldots BF_3 \longrightarrow \left[C_3H_7.O(CH_3)_2\right]BF_4 \longrightarrow \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O \ldots BF_3 + CH_3F$$

$$CH_3F + (CH_3)_2O \ldots BF_3 \longrightarrow [(CH_3)_3O]BF_4,$$

oder auch durch eine direkte Umsetzung des primär entstehenden Dimethyl-propyl-oxoniumborfluorids mit Borfluorid-dimethylätherat

$$\left[C_3H_7.O(CH_3)_2\right]BF_4 + (CH_3)_2O \ldots BF_3 = [(CH_3)_3O]BF_4 + \begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O \ldots BF_3$$

zu erklären ist (vgl. die Umsetzung der inneren Oxoniumsalze mit den Metall- und Nichtmetallhaloid-ätheraten).

Ähnliche anormale Reaktionen wurden auch bei der Darstellung unsymmetrischer tertiärer Sulfoniumsalze beobachtet[1]).

3,5 g Borfluorid-dimethylätherat (1 Mol.) und 2 g n-Propylfluorid (1,2 Mol.) werden unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure in ein Bombenrohr eingeschmolzen. Nach etwa 14 Tagen begann die Abscheidung eines krystallinischen Salzes, dessen Menge in $3^1/_2$ Monaten nicht mehr zunahm. Beim Aufarbeiten wurden 0,4 g eines weißen Salzes erhalten, das sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als reines Trimethyl-oxoniumborfluorid erwies.

0,0984 g Subst.: 0,6986 g PbClF.

$C_3H_9OBF_4$ (147,9) Ber. F 51,4 Gef. F 51,5

Zur weiteren Identifizierung wurde das Salz durch Fällung mit wäßriger Goldchlorwasserstoffsäure (vgl. unten) in das goldchlorwasserstoffsaure Trimethyloxoniumsalz $[(CH_3)_3O]AuCl_4$ über

[1]) Ray u. Levine, J. org. Chemistry 2, 267 (1938); Schüller, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1274 (1874); Renshaw, Baron u. Roblyer, J. Amer. chem. Soc. 48, 517 (1926).

geführt. Schmp. 133°; Mischschmelzpunkt mit reinem Trimethyloxonium-goldchlorid 133°.

Anlagerung von Chloräthyl an Antimonpentachlorid-diäthylätherat

Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat, $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$

16,75 g Antimonpentachloridätherat (1 Mol.), das aus den Komponenten durch direkte Vereinigung bei —80° hergestellt worden war, Schmp. 88°, werden in einem Bombenrohr unter Kühlung mit Ätherkohlensäure in 21,9 g Äthylchlorid (7 Mol.) gelöst. Nach dem Zuschmelzen wird die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht, wobei etwa noch ungelöstes Ätherat vollständig in Lösung geht. Nach einer Woche beginnen sich aus der bräunlich gefärbten, aber klaren Lösung prächtige Krystallnadeln abzuscheiden. Nach 14 Tagen wurde die Bombe geöffnet, wobei es sich als notwendig erwies, das Rohr umgekehrt in die Kältemischung zu stellen, um eine Verunreinigung des Oxoniumsalzes durch ausfallendes Ätherat zu verhindern. Das etwas braun gefärbte Salz konnte durch Waschen mit Chloräthyl rein weiß erhalten werden. Ausbeute 2,1 g vom Schmp. 135° u. Zers. Die Ausbeute an Oxoniumsalz wird sich bei längerer Versuchsdauer zweifellos stark erhöhen.

0,3763 g Subst.: 17,13 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{15}OSbCl_6$ (437,5) Ber. Sb 27,8 Gef. Sb 27,7

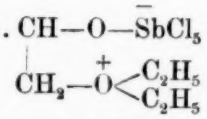
Versuche zur Anlagerung von Chloräthyl oder Chlormethyl an Aluminiumchlorid-, Ferrichlorid-, Bortrichlorid-[1]) und Zinntetrachlorid-ätherat führten trotz einjähriger Versuchsdauer zu keinem positiven Ergebnis. Ebensowenig Erfolg hatten die Versuche, Monochlormethyl-äther, Benzylchlorid und Acetylchlorid an Antimonpentachlorid-ätherat zu addieren. Der Monochlormethyläther zerfällt unter dem Einfluß des Antimonpentachlorids in Formaldehyd und Methylchlorid. Das Benzylchlorid verharzt unter Salzsäureabspaltung. Das Acetylchlorid endlich spaltet in bekannter Weise das Antimonpentachlorid-ätherat unter Bildung von Essigester und Äthylchlorid auf[2]).

[1]) Die in unserer 1. Mitteilung gemachte kurze Angabe, daß sich das Bortrichlorid-dimethylätherat mit Chormethyl zum Trimethyloxoniumborchlorid vereinigt, hat sich bei näherer Untersuchung als irrtümlich herausgestellt.

[2]) H. Meerwein u. H. Maier-Hüser, J. prakt. Chem. [2] **134**, 51 (1932).

3. *Darstellung innerer tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Borfluoridätheraten auf Äthylenoxyde*

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur,



17,0 g Antimonpentachlorid (1 Mol.) werden unter Rühren und Kühlen mit Äther–Kohlensäure in 170 ccm abs. Äther eingetropft. Es fällt sofort ein feiner weißer, krystalliner Niederschlag von Antimonpentachloridätherat aus. Zu dieser Suspension läßt man, ohne die Kühlung zu entfernen, 6,3 g Epichlorhydrin (1,2 Mol.) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit nimmt der Niederschlag stark an Volumen zu, so daß er die gesamte ätherische Lösung anfüllt. Nach beendetem Eintropfen läßt man noch 2 — 3 Stunden stehen und saugt dann, ohne das Reaktionsgemisch aus der Kältemischung herauszunehmen, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ab, wäscht viermal mit tief gekühltem Äther nach und saugt schließlich vollständig trocken, wobei das Reaktionsgemisch immer in der Äther–Kohlensäure stehen bleibt. Nun erst läßt man das Reaktionsprodukt sich auf Zimmertemperatur erwärmen und entfernt die letzten Spuren von Äther durch 30 Minuten langes Trocknen im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 26,0 g an rein weißem krystallisiertem Salz vom Zersetzungsp. 58°, das sind 98,5% der Theorie.

Die Analysen müssen unmittelbar nach der Darstellung ausgeführt werden.

0,1892 g Subst.: 8,25 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1568 g Subst.: 16,75 ccm n/10-$AgNO_3$ (hydrol. Cl). — 0,1114 g Subst.: 14,31 ccm n/10-$AgNO_3$ (Gesamt-Cl).

$C_7H_{15}O_2SbCl_6$ (465,7)	Ber. Sb 26,15	hydrol. Cl 38,07	Gesamt-Cl 45,68
	Gef. „ 26,55	„ „ 37,87	„ 45,55

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas schwerer löslich in Nitrobenzol und ziemlich leicht löslich in Methylen- und Äthylenchlorid. Unlöslich

ist es in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Aus seinen Lösungen läßt es sich durch Zusatz von Äther nicht wieder ausfällen.

Zersetzung des inneren Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung. 30 g des frisch dargestellten Salzes werden durch Eintragen in eine alkalische Seignettesalzlösung zersetzt, das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen und aus der wäßrigen Lösung durch Destillation und Sättigen mit Pottasche der Alkohol abgeschieden. Erhalten wurden 2,7 g Äthylalkohol von Sdp. 78 — 82° (90 % d. Th.) und 8,6 g γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther vom $Sdp._{15}$ 74,5 — 75,5° (96,3 % d. Th.)

Die γ-Chlorpropylenglykol-monoalkyläther spalten schon beim Schütteln mit n/10-Natronlauge innerhalb 10 Minuten glatt 1 Mol. Salzsäure ab unter Bildung von Glycidäthern, so daß man auf diese Weise bequem das Äquivalentgewicht und damit die Reinheit und Einheitlichkeit dieser Äther bestimmen kann.

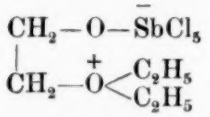
0,1633 g Subst.: 11,80 ccm n/10-NaOH.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,5) Ber. Äquiv. 138,5 Gef. Äquiv. 138,3

Die Zersetzung des Oxoniumsalzes mit Wasser liefert ebenso wie diejenige mit alkalischer Seignettesalzlösung neben γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther nur Alkohol; Chloräthyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Thermische Spaltung des inneren Salzes. 12 g des frisch bereiteten Salzes werden in einem Rundkölbchen im Ölbad zum Schmelzen erwärmt und die Temperatur des Bades langsam auf 90° gesteigert. Beim Zusammenschmelzen tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl ein, das in einer Vorlage, die mit Äther–Kohlensäure gekühlt ist, kondensiert wird. Auf diese Weise erhält man 1,4 g Chloräthyl vom Sdp. 13—14°, das sind 84,8 % d. Th. Der Rückstand im Kolben wird nach dem Abkühlen in Eis–Kochsalzmischung fest und liefert nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid unter Zusatz von wenig Petroläther die bereits S. 115 beschriebene $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers in Form rotbraun gefärbter prismatischer Nadeln vom Schmelzpunkt 90°.

Einwirkung von Antimonpentachlorid-diäthylätherat auf Äthylenoxyd bei tiefer Temperatur,



16,2 g Antimonpentachlorid werden unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure und Rühren in 170 ccm abs. Äther eingetropft. In die Aufschlämmung des Ätherats läßt man in schneller Tropfenfolge, ohne die Kühlung zu entfernen, 2,7 g frisch destilliertes Äthylenoxyd, in 10 ccm eisgekühltem abs. Äther gelöst, zutropfen. Der Niederschlag nimmt stark an Volumen zu und erfüllt in Form feiner Krystallnadeln bald die gesamte ätherische Lösung. Nach 2—3 Stunden wird das Salz in der Kältemischung mit der Tauchnutsche abgesaugt, dreimal mit tief gekühltem Äther gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Man erhält 22,0 g des inneren Oxoniumsalzes von obiger Formel, das sind 97,5 % d. Th.

0,1106 g Subst.: 5,34 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,1541 g Subst.: 18,40 ccm n/10-$AgNO_3$

$C_6H_{14}O_2SbCl_5$ (417,2)	Ber. Sb 29,27	Cl 42,50
	Gef. „ 29,41	„ 42,43

Das Salz schmilzt bei 58° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer in Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

Zersetzungsgeschwindigkeit der inneren tertiären Oxoniumsalze bei Zimmertemperatur

Die beiden beschriebenen Oxoniumsalze zerfallen schon bei Zimmertemperatur in Chloräthyl und die $SbCl_4$-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers bezw. des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.

Um einen Einblick in die Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Salze zu gewinnen, wurden je 10 g der frisch dargestellten Salze in einem Rundkölbchen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sich selbst überlassen und in bestimmten Zeitabständen die Gewichtsabnahme, zu Beginn der Versuche auch die Schmelzpunkte der beiden

Salze bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Nach Stunden	Schmelzpunkt der Salze aus:		Abgesp. C_2H_5Cl in % bei den Salzen aus:	
	Äthylenoxyd	Epichlorhydrin	Äthylenoxyd	Epichlorhydrin
0	58°	58°	—	—
2	56°	55°	—	—
3	—	51°	—	—
4	54°	—	—	—
6	—	48°	—	—
9	—	30°	—	—
10	—	23°	—	—
13	38°	—	—	—
18	—	—	—	16,2
20	23°	—	—	—
24	—	—	6,5	32,6
30	—	—	19,5	54,3
42	—	—	58,4	90,5
46	—	—	64,8	94,0
48	—	—	71,3	—
50	—	—	77,7	94,0
54	—	—	84,3	94,0
70	—	—	97,3	94,0

Wie man sieht, ist das aus Äthylenoxyd entstandene Salz wesentlich beständiger, als das aus Epichlorhydrin gewonnene, was auf die negativierende Wirkung des Chloratoms zurückzuführen ist.

Nach beendeter Zersetzung sind die zwischendurch flüssig gewesenen Reaktionsprodukte wieder fest geworden und können jetzt aus Äthylenbromid umkrystallisiert werden. Als Endprodukte der Selbstzersetzung erhält man so die $SbCl_4$-Verbindungen des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthers vom Schmelzpunkt 90,5° und diejenige des Glykol-monoäthyläthers vom Schmp. 106°. Letztere Verbindung ist weiter unten (S. 128) eingehender beschrieben.

Umsetzung der inneren tertiären Oxoniumsalze mit Antimonpentachloridätherat zum Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat

a) Inneres Oxoniumsalz aus Epichlorhydrin. In 140 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Kühlen mit

Äther–Kohlensäure 8,85 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlämmung des Ätherats gibt man nun bei Zimmertemperatur 13,75 g des aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin erhaltenen inneren Oxoniumsalzes (Molverhältnis 1:1) hinzu und rührt das Gemisch 4—5 Stunden, wobei sich die über dem Salze stehende ätherische Lösung gelb färbt. Nach 24stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält so 12,9 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat, das sind 100 % d. Th. Zum Umkrystallisieren wird eine Aufschlämmung des Salzes in wenig Äther in der Hitze so lange mit Äthylenchlorid versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen krystallisiert dann das Salz in langen Nadeln, vom Schmp. 136°, aus.

Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Äthers 11,5 g der auf S. 115 beschriebenen $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers, das sind 97,5 % d. Th. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid unter Zusatz von etwas Petroläther 90,5°.

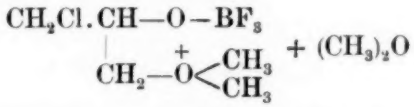
b) Inneres Oxoniumsalz aus Äthylenoxyd. In 150 ccm abs. Äther werden unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure 14,0 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlämmung des Ätherats gibt man bei Zimmertemperatur 19,5 g des aus Äthylenoxyd und Antimonpentachlorid-ätherat dargestellten inneren Salzes unter ständigem Rühren hinzu. Schon nach 15 Minuten hat sich die überstehende ätherische Lösung charakteristisch gelb gefärbt. Es wird 4—5 Stunden weiter gerührt und nach 24stündigem Stehenlassen abgesaugt, dann gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält 20,5 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat mit einem Schmelzpunkt von 136°, das sind 100 % d. Th.

Das ätherische Filtrat wird i. V. eingeengt und die zurückbleibenden Krystalle durch Absaugen vollkommen von Äther befreit. Man erhält so in einer Ausbeute von 87 % die $SbCl_4$-Verbindung des Glykolmonoäthyläthers, die nach dem Umkrystallisieren aus Äthylenbromid einen Schmelzpunkt von 107° besitzt.

0,1718 g Subst.: 9,73 ccm n/10-Thiosulfat. — 0,2081 g Subst.: 24,77 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_4H_9O_2Cl_4Sb$ (352,7) Ber. Sb 34,55 Cl 40,22
Gef. „ 34,48 „ 40,22

Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur,



Zu einer Lösung von 12,5 g Borfluorid-dimethylätherat in 45 ccm über Natrium destilliertem Dimethyläther, läßt man unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure und kräftigem Rühren 12,3 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit hat sich ein fein krystalliner Niederschlag gebildet, der nach 2 Stunden abgesaugt und zweimal mit Dimethyläther gewaschen wird. Die letzten Spuren von anhaftendem Dimethyläther werden durch Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe entfernt und nun das Salz langsam auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Man erhält so eine wenig beständige, grob krystalline Masse, mit einem Schmelzpunkt von 75—80° unter Braunfärbung und Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 81,3 % d. Th. Das Salz enthält nach der Analyse 1 Mol. Dimethyläther, dessen Entfernung bisher nicht gelang. Da sich die inneren Salze leicht mit Äther umsetzen[1]), ist auf diesen Krystalläthergehalt die große Unbeständigkeit dieses inneren Salzes zurückzuführen.

0,5349, 0,5311 g Subst.: 21,29, 21,15 ccm n/10-$AgNO_3$. — 0,5479, 0,4855 g Subst.: 1,8187, 1,6352 g PbClF.

$C_5H_{11}O_2ClF_3B + (CH_3)_2O$ (252,4) Ber. Cl 14,11 F 22,55
Gef. „ 14,11, 14,12 „ 24,10, 24,43

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und Nitrobenzol. Es ist außerordentlich unbeständig und zerfließt schon nach 2—3 Stunden zu einem gelbbraun gefärbten Öl unter Abspaltung von Borfluorid.

[1]) Vgl. Diss. H. Gold, S. 46.

Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur

Zu einer Lösung von 57,7 g Borfluorid-diäthylätherat in 130 ccm Diäthyläther läßt man unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure und kräftigem Rühren 44,4 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) in schneller Tropfenfolge zutropfen. Der sich bildende krystalline Niederschlag wird, nachdem man noch 2 Stunden weitergerührt hat, abgesaugt. Er wird unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure mit tiefgekühltem Äther gewaschen und trocken gesaugt. Um die letzten Reste von anhaftendem Äther zu entfernen, wird das Salz i. V. der Wasserstrahlpumpe vorsichtig auf Zimmertemperatur erwärmt. Hat das Salz gerade eben diese Temperatur erreicht, so schmilzt es zu einem dicken weißen Brei zusammen, der sich schnell braun färbt. Nach einigen Stunden ist daraus ein leicht bewegliches Öl entstanden, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde; bei der Destillation erhält man folgende Verbindungen:

7,1 g Äthylfluorid,
7,0 g Äther,
31,5 g Borfluoridätherat vom $Sdp._{15}$ 49—54°,
26,5 g γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther vom $Sdp._{14}$ 68—75°,
1,2 g der Borfluoridverbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers vom $Sdp._{14}$ 80—90°,
4,9 g Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers vom $Sdp._{0,05}$ 145—150°.

Das Auftreten dieser verschiedenen Produkte läßt sich durch Einwirkung von Äther auf das primär entstehende innere tertiäre Oxoniumsalz entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung erklären:

$$6\ \begin{array}{l}CH_2Cl.CH.\bar{Cl}.BF_3\\ \quad|\\ CH_2{-}\overset{+}{O}{<}\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\end{array} + 5\,(C_2H_5)_2O = \left(\begin{array}{l}CH_2Cl.CH{-}O{-}\\ \qquad\quad|\\ \qquad CH_2{-}OC_2H_5\end{array}\right)_3 B$$

$$+ 3\ \begin{array}{l}CH_2Cl.CH-OC_2H_5\\ \quad|\\ CH_2{-}OC_2H_5\end{array} + 3\,[(C_2H_5)_3O]BF_4 + 2\,(C_2H_5)_2O\ldots BF_3$$

Das erhaltene Äthylfluorid ist im Laufe der Destillation durch Spaltung des Triäthyloxonium-borfluorids entstanden (vgl. die 1. Abhandlung). Besonders bemerkenswert ist das Auftreten des γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläthers; bei noch-

maliger Destillation beobachteten wir für diesen Äther die folgenden Daten: $Sdp._{14}$ 72—73°, $d_4^{23} = 1{,}017$ [1]).

0,14513 g Subst.: 8,24 ccm n/10-$AgNO_3$.

$C_7H_{15}O_2Cl$ (166,6) Ber. Cl 20,74 Gef. Cl 20,66

Natronlauge wird beim Schütteln mit diesem Äther nicht verbraucht, er enthält also keinen Monoäther.

Umsetzung des inneren Oxoniumsalzes mit Borfluorid-diäthylätherat zum Triäthyloxonium-borfluorid

Da eine Reindarstellung des inneren Oxoniumsalzes aus Borfluorid-diäthylätherat und Epichlorhydrin an seiner Unbeständigkeit scheiterte, haben wir das Salz unmittelbar nach seiner Darstellung mit Borfluoridätherat zum Triäthyloxoniumborfluorid umgesetzt.

Das aus 50,0 g Borfluorid-diäthylätherat und 35,0 g Epichlorhydrin in 130 ccm abs. Äther bereitete innere Oxoniumsalz wird, wie oben beschrieben, unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure abgesaugt, mit tiefgekühltem Äther gewaschen und schließlich trocken gesaugt. Ohne die Kühlung zu entfernen wird das Salz mit einer Lösung von 50,0 g Borfluoridätherat in 100 ccm abs. Äther übergossen, das Reaktionsgemisch wieder gerührt und die Kältemischung entfernt. Dabei erstarrt das Salz zu einer festen zähen Masse, so daß der Rührer stehenbleibt. Schon nach kurzer Zeit, wenn das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, wird es dünnflüssig und nachdem der Rührer wieder in Gang gebracht worden ist, beginnt die Krystallisation des Öles. Bald ist das gesamte Öl zu einem lockeren Krystallbrei des Triäthyloxoniumborfluorids erstarrt, das nach 12 stündigem Stehen abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet wird. Auf diesem Wege erhält man 61 g vollkommen chlorfreies Triäthyloxoniumborfluorid vom Schmp 91°.

Aus dem ätherischen Filtrat erhält man bei der Aufarbeitung 40,2 g des Borsäureesters des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers vom $Sdp._{0,05}$ 146—151°.

Die Umsetzung ist also nach der auf Seite 92 wiedergegebenen Gleichung vor sich gegangen. Die Ausbeute an

[1]) Vgl. die 1. Abhandlung J. prakt. Chem. [2] **147**, 278 (1937).

Oxoniumsalz beträgt unter Zugrundelegung dieser Gleichung 91,2% d. Th.

Einwirkung von Zinntetrachlorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin

Wir beschreiben an dieser Stelle kurz das Ergebnis dieser Versuche, bei denen, wie im theoretischen Teil näher auseinandergesetzt, zweifellos gleichfalls ein inneres tertiäres Oxoniumsalz entsteht, das sich jedoch infolge seiner großen Unbeständigkeit nicht isolieren läßt und sich nur durch seine Zersetzungsprodukte und weiteren Umwandlungen zu erkennen gibt. Die Versuche sind zu einer Zeit ausgeführt, zu der uns die Natur der primär entstehenden inneren tertiären Oxoniumsalze noch unbekannt war.

65,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_4$ Mol) werden langsam unter guter Kühlung und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß sowie dauerndem lebhaftem Rühren in 148 g abs. Äther eingetropft. Zu der so erhaltenen Aufschlämmung von Zinntetrachlorid-ätherat läßt man unter weiterem Rühren und guter Kühlung 23,1 g Epichlorhydrin zutropfen. Die Temperatur wird während des 20—30 Minuten dauernden Versuchs durch energische Kühlung mit Eis–Kochsalz stets um 0° gehalten. Die anfänglich grob krystalline Masse des ausgefallenen Zinntetrachlorid-ätherats geht dabei in einen feinkrystallinen Brei über, unter völliger Aufnahme des bisher überstehenden Äthers. Nach einigen Minuten beginnt sich die Krystallmasse zusehends zu verflüssigen und schließlich befindet sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine dicke, ölige Schicht, die von einer leicht beweglichen ätherischen Schicht überdeckt ist.

Zersetzt man das Reaktionsgemisch unmittelbar nach beendetem Eintropfen, ehe also die Verflüssigung eingetreten ist, unter guter Kühlung mit alkalischer Seignettesalzlösung, so erhält man bei der Aufarbeitung 4 ccm Äthylalkohol vom Sdp. 68 bis 80° und 23,4 g einer bei 68—70° unter 11 mm siedenden Flüssigkeit, die sich auf Grund der Analyse als ein Gemisch von 76% γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther und 34% γ-Chlorpropylenglykol-diäthyläther erwies. Chloräthyl, auf das besonders gefahndet wurde, konnte nicht aufgefunden werden.

Läßt man das Reaktionsgemisch nach eingetretener Verflüssigung stehen, so verwandelt sich die untere ölige Schicht

schon nach kurzer Zeit in eine farblose, krystallinische Masse, die, wie schon die Krystallform erkennen läßt, zum größten Teil aus Zinntetrachlorid-ätherat besteht. Zersetzt man das Reaktionsgemisch nach dreitägigem Stehenlassen mit alkalischer Seignettesalzlösung, so ist keine Spur Alkohol mehr nachzuweisen, ein Zeichen dafür, daß das primär entstandene innere tertiäre Oxoniumsalz vollständig verschwunden ist und auch kein Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure entstanden ist. Dafür ist jetzt Chloräthyl vorhanden. Aus einem mit $^3/_4$ Mol Zinntetrachlorid durchgeführten Ansatz erhielten wir 10 ccm Chloräthyl vom Sdp. 13—18°, das mit der charakteristischen grüngesäumten Flamme brannte.

Durch besondere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von P. Pfeiffer und Halperin[1]) und Zonew[2]) weder das Zinntetrachlorid-ätherat, noch die Zinntetrachloridverbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers beim Erhitzen für sich oder in ätherischer Lösung Chloräthyl abspalten, sofern Wasserbadtemperatur nicht überschritten wird.

Die bei längerem Stehenlassen des ursprünglichen Reaktionsgemisches sich abscheidende krystallinische Masse enthält neben Zinntetrachlorid-ätherat in geringer Menge die $SnCl_3$-Verbindung des α,α'-Dichlorhydrins von der Formel

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CH.O.SnCl_3,$$

die durch direkte Anlagerung von Zinntetrachlorid an Epichlorhydrin entstanden ist. Zu ihrer Isolierung wird der entstandene Krystallbrei unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß auf einen Glassintertiegel abfiltriert, gut mit Äther ausgewaschen und 1 Stunde lang in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Tetrachlorkohlenstoff heiß extrahiert. Hierbei geht das Zinntetrachlorid-ätherat in Lösung, während die $SnCl_3$-Verbindung des Dichlorhydrins größtenteils ungelöst bleibt, falls die Extraktion nicht zu lange und zu lebhaft durchgeführt wird. Ausgehend von 26,1 g Zinntetrachlorid ($^1/_{10}$ Mol) erhält man so 8,6—9,6 g der $SnCl_3$-Verbindung. Dieselbe ist nicht besonders feuchtigkeitsempfindlich, löst sich gut in Anisol, dagegen ist sie unlöslich in heißem Äther, Petroläther und Tetrachlor-

[1]) Z. anorg. Chem. 87, 343 (1914). [2]) C. 1923 I, 1497.

kohlenstoff. Aus Äthylenchlorid läßt sie sich unter Verlusten umkrystallisieren.

0,2512, 0,3942 g Subst.: 17,00, 26,65 ccm n/10-$AgNO_3$ (hydrol. Cl). — 0,3658, 0,6555 g Subst.: 0,1235, 0,2196 g SnO_2.

$C_9H_{20}O_3Cl_4Sn$ (436,4)	Ber. hydrol. Cl 24,39		Sn 27,18
	Gef. „ „	24,00, 24,14	„ 26,59, 26,39

Das gefundene Atomverhältnis von Zinn zu Chlor beträgt 1:3,04.

Bei der Zerlegung der Verbindung mit einer gesättigten, mit überschüssigem Natriumbicarbonat versetzten Seignettesalzlösung wurden aus 61 g der $SnCl_3$-Verbindung 14,4 g α,α'-Dichlorhydrin vom $Sdp._{13}$ 69—71° erhalten.

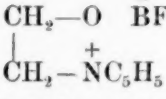
0,2551, 0,1879 g Subst.: 0,5061, 0,3749 g AgCl.

$C_3H_6OCl_2$ (129)	Ber. Cl 54,99	Gef. Cl 49,28, 49,36

Wie die Analyse zeigt, enthält das Dichlorhydrin noch etwas γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther. Zur Identifizierung wurde das Phenylurethan des α,α' Dichlorhydrins dargestellt[1]. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. 73—74° entsprechend der Literaturangabe.

4. Darstellung innerer quartärer Ammoniumsalze durch Einwirkung von Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Äthylenoxyd,



14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) vom $Sdp._{18}$ 200°, Schmp. 46°, werden in 70 ccm Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung eine eisgekühlte Lösung von 4,4 g frisch destilliertem Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Pyridin zutropfen. Die Lösung wird sofort homogen. Unter ständigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Unter geringer Wärmetönung scheiden sich bald kleine Krystallnadeln ab, deren Menge sich schnell vermehrt. Man läßt noch etwa 12 Stunden stehen und saugt dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wäscht dreimal

[1] Johnson u. Langley, J. Amer. chem. Soc. 44, 357 (1922).

mit abs. Petroläther und trocknet i. V. Man erhält 19,1 g des inneren Ammoniumsalzes obiger Formel, das sind 100% d. Th.

0,04916 g Subst.: 3,16 ccm N_2 (17°, 745 mm). — 0,0785 g Subst.: 0,3041 g PtClF.

$C_7H_9ONBF_3$ (190,9) Ber. N 7,34 F 28,86 Gef. N 7,42 F 28,78

Das außerordentlich klein krystallisierende Salz schmilzt bei 131—132°. Es ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. In Wasser löst es sich spielend (geringe Trübung); die zunächst gegen Lackmus neutrale Lösung reagiert durch die schnell fortschreitende Hydrolyse bald sauer.

Beim Eintragen des Salzes in eine Natrium-quecksilberjodidlösung scheidet sich, nach zunächst eintretender Lösung, sehr rasch ein rotbraun gefärbtes Öl ab, das beim längeren Aufbewahren im Exsiccator fast vollständig krystallisiert. Durch Abzentrifugieren erhält man lange gelbe Nadeln vom Schmp. 39°. Die Analyse zeigt, daß es sich um das quecksilberjodwasserstoffsaure Salz des N-β-Oxäthylpyridins von der Formel $[HO.CH_2.CH_2.NC_5H_5]HgJ_3$ handelt.

0,09475 g Subst.: 1,72 ccm N_2 (21°, 750 mm). — 0,16123 g Subst.: 0,15922 g AgJ.

$C_7H_{10}ONHgJ_3$ (704,5) Ber. N 1,99 J 54,05 Gef. N 2,08 J 63,26

Das Salz ist sehr leicht löslich in Acetonitril und Aceton, leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und Pyridin. Beim Übergießen mit Methylalkohol und Dioxan, in denen es unlöslich ist, zerfließt es.

Beim Eintragen des inneren quartären Ammoniumsalzes in eine Lösung von Natrium-quecksilberchlorid, erhalten durch Auflösen von Quecksilberchlorid in einer gesättigten Kochsalzlösung, scheidet sich nach zunächst eingetretener Lösung das bereits von Schmidt[1]) beschriebene quecksilberchlorwasserstoffsaure N-β-Oxäthylpyridin der Formel $[HO.CH_2.CH_2.NC_5H_5]Cl, 6\,HgCl_2$ in Form eines weißen Krystallpulvers in nahezu quantitativer Ausbeute ab.

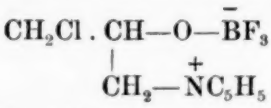
0,1507 g Subst.: 0,1564 g AgCl. — 0,29825 g Subst.: 2,15 ccm N_2 (22°, 748 mm).

$C_7H_{10}ONHg_6Cl_{13}$ (1788,7) Ber. Cl 25,77 N 0,78 Gef. Cl 25,67 N 0,82

[1]) Arch. d. Pharm. **251**, 205 (1913).

Das Salz ist unlöslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid, löslich in Nitromethan und Pyridin, schwer löslich in Wasser, aus dem es sich umkrystallisieren läßt. Es besitzt dann den Schmp. 188 — 190°; von Schmidt wurde der Schmp. 190° beobachtet.

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Epichlorhydrin,



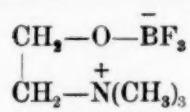
14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) werden in 70 ccm abs. Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung und Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zufließen. Nach 24 Stunden hat sich eine reichliche Menge des Salzes in Form eines kleinkrystallinen, farblosen Pulvers abgeschieden. Es wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15,0 g, das sind 62,8 % d. Th.

0,09083 g Subst.: 4,69 ccm N_2 (17°, 745,5 mm). — 0,06489 g Subst.: 0,2130 g PbClF. — 0,20080 g Subst.: 0,12052 g AgCl.

$C_5H_{10}ONBClF_3$ (239,4)	Ber.	N 5,85	F 23,81	Cl 14,81
	Gef.	„ 5,96	„ 23,83	„ 14,84

Das Salz löst sich klar in Wasser mit anfangs neutraler, dann infolge der Hydrolyse sauer werdender Reaktion. Es ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zur Umkrystallisation wird die Substanz in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Nitrobenzol versetzt. Nach dem völligen Abdampfen des Schwefeldioxyds erhält man das Salz in Form kleiner, rosettenförmig zusammengelagerter Nadeln vom Schmp. 164—165°.

Einwirkung von Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd,



Zur Darstellung des Borfluorid-Trimethylamins läßt man unter guter Kühlung Trimethylamin in die äquivalente Menge Borfluoridätherat eintropfen. Von der sich sofort krystal-

linisch abscheidenden Verbindung wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Zur Reinigung kann die Verbindung im Vakuum sublimiert werden.

6,4 g Borfluorid-Trimethylamin werden mit einem Überschuß von Äthylenoxyd und einem Tropfen Trimethylamin in einer starkwandigen Bombe eingeschmolzen. Die Bombe wird in einem elektrisch geheizten Schüttelofen 2 Stunden bei 40—45° und hierauf weitere 2 Stunden bei 65—70° geschüttelt. Schon nach kurzer Zeit ist das Borfluorid-Trimethylamin in Lösung gegangen und das Reaktionsgemisch hat sich etwas gelblich gefärbt. Nach dem Öffnen der Bombe wird das überschüssige Äthylenoxyd abdestilliert und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 8,6 g des obigen Salzes = 100 % d. Th.

Das Salz löst sich in Wasser mit neutraler, bald infolge eintretender Hydrolyse sauer werdender Reaktion. Es ist leicht löslich in Nitromethan, schwerer in Acetonitril und in der Hitze nur mäßig löslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid. Zur Reinigung wird es in Nitromethan gelöst und in der Kälte durch tropfenweisen Zusatz von Nitrobenzol wieder abgeschieden. Man erhält es so in Form farbloser Krystalle vom Schmp. 296 bis 298°.

0,04127 g Subst.: 3,06 ccm N_2 (23°, 746 mm).

$C_5H_{13}ONBF_3$ (170,9) Ber. N 8,20 Gef. N 8,39

5. *Einwirkung von solchen Metall- und Nichtmetallhaloidätheraten auf Äthylenoxyde, die keine tertiären Oxoniumsalze liefern*

Einwirkung von Berylliumchlorid-ätherat auf Epichlorhydrin

Beryllium-chloralkoholat des α,α'-Dichlorhydrins,

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,O\,.\,BeCl + (C_2H_5)_2O$$

8 g wasserfreies, sublimiertes Berylliumchlorid[1]) (0,1 Mol) trägt man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren in 80 ccm Äther ein. Es scheidet sich am Boden des Gefäßes ein Öl ab, das auch bei weiterem Rühren nicht in Lösung geht. Zu der

[1]) Dargestellt nach L. F. Nilson und O. Petterson, Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 987 (1884).

durch Rühren entstandenen Emulsion läßt man ohne jede Kühlung 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es setzt sofort unter Aufsieden des Äthers eine kräftige Reaktion ein und nachdem etwa $^2/_3$ des Epichlorhydrins zugegeben sind, scheidet sich unter plötzlichem, heftigem Aufsieden des Äthers eine reichliche Menge einer grob krystallinen Verbindung ab. Nachdem alles Epichlorhydrin zugetropft ist, wird weiter gerührt, bis das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, was etwa 45 Minuten dauert. Nun werden die Krystalle unter Feuchtigkeitsabschluß abgesaugt, dreimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 24 g reines farbloses Berylliumchloralkoholat des α,α'-Dichlorhydrins was einer Ausbeute von 97,5 % d. Th. entspricht.

Die Verbindung schmilzt bei 114,5—115°. Sie ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan, Chloroform und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem sie sich umkrystallisieren läßt. In Wasser löst sich die Verbindung unter Zersetzung. Die Verbindung enthält 1 Mol Krystalläther, der sehr fest gebunden ist und erst beim Schmelzen entweicht.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung haben wir zunächst das leicht hydrolysierbare, d. h. das an das Metallatom gebundene Chlor bestimmt. Zu diesem Zwecke wird die Substanz mit 20 ccm 2n-Salpetersäure, der 10 ccm n/10-Silbernitratlösung zugesetzt sind, 10—24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Dann wird das überschüssige Silbernitrat mit Ammonrhodanid zurücktitriert.

Zersetzt man die Verbindung durch Schütteln mit 2n-Natronlauge, so spaltet das hierbei entstehende α,α'-Dichlorhydrin glatt 1 Mol. Salzsäure ab unter Bildung von Epichlorhydrin (vgl. S. 113)[1]. Man findet also bei der nachfolgenden Titration der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung außer dem leicht hydrolysierbaren, an das Metallatom gebundenen Chlor noch ein weiteres Chloratom (leicht abspaltbares Chlor).

Zur Bestimmung des Gesamtchlors wird die Substanz durch dreistündiges Kochen mit 30 ccm n/2-butylalkoholischer Kalilauge zersetzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm Methyl-

[1]) Vgl. DRP. 239077; Frdl. **10**, 23.

alkohol, 50 ccm 2n-Salpetersäure und 20 ccm n/10-Silbernitrat hinzugegeben und nach dem Ausfallen des Chlorsilbers das überschüssige Silbernitrat mit Ammonrhodanid zurücktitriert.

0,05916 g Subst.: 2,40 ccm n/10-Silbernitrat (hydrol. Cl). — 0,09447 g Subst.: 7,76 ccm n/10-Silbernitrat (leicht absp. Cl). — 0,09173 g Subst.: 11,20 ccm n/10-Silbernitrat (Gesamt-Cl). — 0,13367 g Subst.: 0,01231 BeO.

$C_7H_{15}O_2BeCl_3$ (246,5)

Ber.	hydrol. Cl 14,38	leicht absp. Cl 28,77	Gesamt-Cl 43,15	Be 3,66
Gef.	„ „ 14,39	„ „ „ 29,13	„ 43,29	„ 3,32

Die beschriebene Analysenmethode war für die Aufstellung der Strukturformel für die Verbindung von entscheidender Bedeutung. Hat doch die ätherhaltige Verbindung genau die gleiche Zusammensetzung, wie die inneren tertiären Oxoniumsalze, so daß wir die Verbindung lange Zeit für ein solches angesehen haben.

Bei der Zerlegung der Verbindung mit Wasser wurde reines α,α'-Dichlorhydrin vom $Sdp._{15}$ 72° erhalten.

Einwirkung von Berylliumchlorid-ätherat auf Äthylenoxyd

Beryllium-chloralkoholat des Äthylenchlorhydrins,

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.O.BeCl \end{matrix} + (C_2H_5)_2O$$

8 g Berylliumchlorid werden, wie oben beschrieben, in 80 ccm Äther eingetragen. Zu der so erhaltenen Emulsion des Ätherats läßt man unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 4.4 g Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Äther zutropfen. Es bildet sich bald eine halbfeste Masse, die nach längerem Rühren krystallinisch wird. Man saugt unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ab, wäscht 3-mal mit abs. Äther nach und trocknet i. V. Ausbeute 19 g = 96% d. Th. Die Verbindung ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem sie sich umkrystallisieren läßt. Schmp. 199–200°.

0,0637 g Subst.: 6,40 ccm n/10 Silbernitrat.

$C_6H_{14}O_2BeCl_2$ (198) Ber. Gesamt-Cl 35,81 Gef. Gesamt-Cl 35,38

Die Verbindung enthält 1 Mol Äther, der so fest gebunden ist, daß er auch bei 200° nicht entweicht.

Einwirkung von Wismuttrichlorid-ätherat auf Epichlorhydrin

Wismutchloralkoholat des α,α'-Dichlorhydrins,

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!CH.O.BiCl_2$$

47,3 g wasserfreies, frisch destilliertes Wismuttrichlorid vom $Sdp._{20}$ 190° (0,15 Mol) werden unter Rühren in 80 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung läßt man ohne Kühlung unter weiterem Rühren 13,8 g Epichlorhydrin (0,15 Mol) zutropfen. Nach anfänglicher Trübung scheidet sich ein farbloses Öl ab, das unter heftigem Aufsieden des Äthers allmählich fester und zäher wird. Das Sieden des Äthers hält noch 30 Minuten lang an; während dieser Zeit ist das Öl fest geworden, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist die Masse so fest geworden, daß sie zerstoßen werden kann. Sie wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, 3-mal mit abs. Äther gewaschen und i. V. getrocknet. Man erhält 61,0 g eines rein weißen Krystallpulvers, das sind 100% d. Th.

Die Verbindung ist unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Nitrobenzol. Sie schmilzt unscharf zwischen 145 und 150° unter gleichzeitiger Schwarzfärbung. Ein geeignetes Krystallisationsmittel konnte nicht gefunden werden.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Wismuttrichlorid auf eine benzolische Lösung von Epichlorhydrin einwirken läßt.

0,1535 g Subst.: 0,2285 g $BiCr(CNS)_6$ [1]). — 0,06636 g Subst.: 3,20 ccm n/10-Silbernitrat (hydrol. Cl). — 0,07351 g Subst.: 7,20 ccm n/10-Silbernitrat (Gesamt-Cl).

$C_3H_5OBiCl_4$ (407,9)

Ber.	Bi 51,24	hydrol. Cl	17,39	Gesamt-Cl	34,47
Gef.	„ 50,98	„	„ 17,10	„	34,73

Bei der Zersetzung der Verbindung mit Natriumbicarbonat und Seignettesalz erhält man reines α,α'-Dichlorhydrin vom $Sdp._{15}$ 71—72,5° in einer Ausbeute von 97,5% d. Th.

Bei der Einwirkung von Epichlorhydrin auf die Ätherate des $ZnCl_2$, $SbCl_3$, BCl_3, $TiCl_4$ und $AlBr_3$ erhält man keine

[1]) C. Mahr, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 313 (1932).

krystallinischen Abscheidungen. Beim Chlorzink scheidet sich das Zinkchloralkoholat des α,α'-Dichlorhydrins in Form eines schweren Öles ab, in den übrigen Fällen bleiben die Reaktionsprodukte (beim BCl_3 nach vorübergehender Ölabscheidung) im Äther gelöst. Beim Zersetzen der ätherischen Lösungen erhält man kein reines α,α'-Dichlorhydrin, vielmehr enthält dasselbe, wie sich aus der Bestimmung des leicht abspaltbaren Chlors und des Gesamtchlors ergiebt, stets etwa 30% γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther. Die Identifizierung des α,α'-Dichlorhydrins erfolgte in allen Fällen durch Darstellung des Phenylurethans. Bei der Verwendung von Aluminiumbromid erhält man nach der Zerlegung reines α,α'-Chlorbromhydrin vom $Sdp._{12}$ 80—85° in einer Ausbeute von 90,8% d. Th. Nähere Einzelheiten über diese Versuche sind in der Dissertation von H. Gold, S. 25—28 beschrieben.

II. Eigenschaften und Umsetzungen tertiärer Oxoniumsalze

1. *Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit tertiärer Oxoniumsalze in flüssigem Schwefeldioxyd*

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in der von Straus[1]) angegebenen Apparatur. Sämtliche Messungen wurden bei 0° durchgeführt. Das verwendete Schwefeldioxyd wurde nach den Angaben von Walden[2]) über Phosphorpentoxyd getrocknet, und durch Destillation gereinigt. Seine Eigenleitfähigkeit betrug etwa 10^{-6} und wurde daher bei der Berechnung der Ergebnisse nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben.

Triäthyloxonium-borfluorid

1 Mol in L	5,52	10,5	22,5	47,5	95,0	223	497
Äquiv.-Leitf.	63,6	65,8	67,0	77,4	80,0	94,0	112

Trimethyloxonium-borfluorid

1 Mol in L	20,4	50,0	100	197	688
Äquiv.-Leitf.	43,0	54,1	62,0	74,1	100,2

Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat

1 Mol in L	7,85	20,6	54,0	125	280	644	1830
Äquiv.-Leitf.	63,9	67,3	73,9	83,4	94	108	148

[1]) J. prakt. Chem. [2] **103**, 37 (1922).
[2]) Z. physik. Chem. **39**, 513 (1902).

Triäthylsulfonium-borfluorid

1 Mol in L	10,5	24,8	59,1	136	292	661	1550
Äquiv.-Leitf.	65,9	71,9	80,2	92,3	107	124	141

Ähnliche Ergebnisse wurden mit den in der ersten Mitteilung beschriebenen, durch Einwirkung von Triäthyloxoniumborfluorid auf Campher und Dimethylpyron dargestellten tertiären Oxoniumsalzen[1]) erhalten.

2. *Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds bei 20°*

Die Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: Eine bestimmte Menge frisch dargestellten Triäthyloxoniumborfluorids wurde unter sorgfältigem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abgewogen. Dann wurde, wenn z. B. die Leitfähigkeit einer n/10-normalen Lösung bestimmt werden sollte, so viel kohlensäurefreie n/10-Natronlauge abgemessen, daß bei der Auflösung der abgewogenen Menge Oxoniumsalz gerade eine n/10-normale Lösung von Triäthyloxonium-hydroxyd entstand. Nachdem die Lauge auf Meßtemperatur gebracht worden war, wurde das Oxoniumsalz zur Lauge hinzugefügt und nach mehrmaligem Ausspülen des Wägegläschens mit der erhaltenen Lösung sofort die Leitfähigkeit bestimmt. Die erste Messung konnte meist etwa eine Minute nach dem Auflösen des Oxoniumsalzes ausgeführt werden. Dann wurde die Leitfähigkeit der Lösung nach bestimmten Zeiten bestimmt und der Versuch beendet, wenn die Leitfähigkeit keine Änderung mehr zeigte (= Endleitfähigkeit); Versuchsdauer etwa 1 Stunde. Die ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten wurden in eine Kurve eingetragen und die Leitfähigkeit zur Zeit Null, bei der durch die Einwaage bekannten Konzentration durch Extrapolation auf graphischem Wege ermittelt. Die Subtraktion der Endleitfähigkeit von dem so ermittelten Wert der Gesamtleitfähigkeit, ergibt dann die spezifische Leitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds zur Zeit Null. Die Versuche wurden in n/10-, n/100- und n/400-normaler Lösung bei 20° durchgeführt. Es ergaben sich folgende Werte:

[1]) J. prakt. Chem. [2] **147**, 283, 284 (1938).

v	10	100	400
Gesamtleitfähigkeit . .	0,0297	0,003177	0,000809
Endleitfähigkeit. . . .	0,01095	0,001255	0,000317
Spez. Leitf. d. Triäthyloxoniumhydroxyds	0,01875	0,001922	0,000492

Hieraus ergeben sich folgende Werte für die Äquivalentleitfähigkeit des Triäthyloxoniumhydroxyds:

v	10	100	400
Λ	187	192	197

Sämtliche Messungen wurden unter Ausschluß von Kohlensäure durchgeführt. Durch eine gesonderte Bestimmung wurde festgestellt, daß sich das BF_4-Ion an der Änderung der Leitfähigkeit nicht beteiligt. Eine n/10-Natriumborfluoridlösung verändert unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen die Leitfähigkeit nicht, auch dann nicht, wenn sie mit der äquivalenten Menge n/10-Natronlauge versetzt wird.

3. *Umsetzungen der tertiären Oxoniumsalze mit Äthern*

Einwirkung von Dimethyläther auf Triäthyl-oxonium-borfluorid

Trimethyl-oxonium-borfluorid, $[(CH_3)_3O]BF_4$

In einem Bombenrohr werden 9,5 g Triäthyloxonium-borfluorid (1 Mol.) in 30 ccm Methylenchlorid gelöst, und unter Kühlung mit Äther–Kohlensäure 5,8 g Dimethyläther (2,5 Mol.) eingeleitet. Sorgfältiger Feuchtigkeitsausschluß ist erforderlich. Beim Zugeben des Äthers scheidet sich meist ein Teil des ursprünglichen Oxoniumsalzes in Form prächtiger Krystallnadeln ab, die durch Zugabe von möglichst wenig Methylenchlorid wieder in Lösung gebracht werden. Schon wenige Stunden nachdem die Bombe auf Zimmertemperatur gebracht worden ist, scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung die Krystalle des Trimethyloxonium-borfluorids ab. Nach 5 Tagen wird das Rohr geöffnet, das ausgeschiedene Salz abgesogen, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,8 g = 92 % d. Th. Schmp. 143°.

0,2668 g Subst.: 0,7232 g Nitron-BF_4.

$C_3H_9OBF_4$ (147,8) Ber. F 51,4 Gef. F 51,4

Zur Prüfung auf Reinheit wurde das Oxoniumsalz mit 3,5-Dinitrobenzoesäure umgesetzt. Der erhaltene Dinitrobenzoe-

säuremethylester zeigte nicht umkrystallisiert den Schmp. 108°; Literaturangabe 109 bzw. 112°[1]).

Einwirkung von Tetramethylenoxyd auf Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat

Äthyl-Tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat,

$$\left[C_2H_5.O<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ |\quad\quad|\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\right]SbCl_6$$

5,4 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat werden mit 1,5 ccm Tetramethylenoxyd versetzt. Die sich zunächst verflüssigende Masse wird nach kurzer Zeit wieder fest. Der sich abscheidende Äther wird im Vakuum abdestilliert (erhalten 0,4 g) und das zurückbleibende Äthyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat (6,2 g) durch Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit Trichloräthylen gereinigt. Farblose, ausgefranste Blättchen vom Schmp. 132° u. Zers. Das Salz löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie das Triäthyloxoniumsalz, ist im allgemeinen aber etwas leichter löslich.

0,1798 g Subst.: 8,28 ccm n/10-Natriumthiosulfat.

$C_6H_{13}OSbCl_6$ (435,5) Ber. Sb 28,0 Gef. Sb 28,3

Zerlegung des Äthyl-tetramethylenoxonium-hexachloroantimoniats mit Natronlauge. 46 g des Oxoniumsalzes trägt man unter Rühren und Kühlung mit Eiswasser in 200 ccm 2 n-Natronlauge ein und rührt noch 5 Stunden nach. Das sich abscheidende gelb gefärbte Öl wird mit Wasserdampf abdestilliert und das Destillat nach Abtrennen der öligen Schicht zur Abscheidung des Tetramethylenoxyds und Alkohols mit Kaliumcarbonat gesättigt. Bei der Destillation der vereinigten Ölschichten wurden erhalten:

Fraktion I Sdp. 78—81°, 0,8 g
Fraktion II $Sdp._{13}$ 76—86°, 2,8 g
Fraktion III $Sdp._{13}$ 126—132°, 3,2 g

Fraktion I besteht aus Tetramethylenoxyd und Alkohol.

Fraktion II stellt den Monoäthyläther des Tetramethylenglykols $C_2H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ dar, der mit etwa 10% des entsprechenden Chlorids verunreinigt ist.

[1]) Curtius u. Riedel, J. prakt. Chem. [2] **76**, 248 (1907); Herre, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 596 (1895).

Zur Isolierung des reinen Monoäthyläthers wird das Rohprodukt mit überschüssiger Borsäure erhitzt, das gebildete Wasser und das Chlorid im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Borsäureester mit Natronlauge zersetzt. Der so gereinigte Tetramethylenglykol-monoäthyläther zeigt den Siedepunkt$_{19,5}$ 87° und das spez. Gewicht $d_4^{19} = 0{,}9073$, in Übereinstimmung mit den Angaben von Palomaa und Jansson[1]).

30,4 mg Subst.: 68,5 mg CO_2, 32,5 mg H_2O.

$C_6H_{14}O_2$ (128) Ber. C 61,0 H 11,9 Gef. C 61,4 H 11,78

Fraktion III besteht aus dem dimolekularen Äther der Formel $C_2H_5O.(CH_2)_4.O.(CH_2)_4.OC_2H_5$. Zur Reinigung wurde der Äther mehrere Stunden über Natrium erhitzt und vom Natrium abdestilliert. Er zeigte dann den Sdp.$_{18,5}$ 140°.

28,5 mg Subst.: 69,1 mg CO_2, 30,6 mg H_2O.

$C_{12}H_{26}O_3$ (218) Ber. C 66,1 H 11,9 Gef. C 66,1 H 12,0

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Reaktionsprodukte scheinen mit den Reaktionsbedingungen zu wechseln.

Einwirkung von α,α'-Dimethyl-tetramethylenoxyd auf Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat

Äthyl-α,α'-dimethyl-tetramethylen-oxonium-hexachloroantimoniat, $\left[C_2H_5.O<\begin{matrix}CH(CH_3).CH_2\\ |\\ CH(CH_3).CH_2\end{matrix}\right]SbCl_6$

3,85 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat (1 Mol.) werden mit 3 ccm α,α'Dimethyltetramethylenoxyd (2,85 Mol) versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die sich zunächst verflüssigende Masse wird nach wenigen Stunden wieder fest. Das überschüssige Dimethyltetramethylenoxyd wird zusammen mit dem gebildeten Äther durch Abdestillieren im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Oxoniumsalz durch Auflösen in Methylenchlorid und Abkühlen der Lösung auf −80° umkrystallisiert. Farblose kurze Prismen vom Schmp. 142° u. Zers. Das Salz zeigt ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie das Triäthyloxoniumsalz, ist aber weniger krystallisationsfreudig.

0,1853 g Subst.: 7,95 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_8H_{17}OSbCl_6$ (463,5) Ber. Sb 26,2 Gef. Sb 26,1

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 1607 (1931).

Die Äthoxylbestimmung gab keine einwandfreien Ergebnisse, da sich stets mit dem Jodäthyl etwas von dem daneben entstehenden 2,5-Dijodhexan mit verflüchtigt.

Einwirkung von Pentamethylenoxyd auf Triäthyloxonium-borfluorid

Äthyl-pentamethylenoxonium-borfluorid,

$$\left[C_2H_5.O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2\right]BF_4$$

7,2 g Triäthyloxonium-borfluorid werden mit 4 ccm Pentamethylenoxyd versetzt. Die anfangs breiige Masse verflüssigt sich nach etwa 1—2 Stunden und trennt sich in zwei Schichten. Man läßt über Nacht stehen und kühlt dann mit einer Kältemischung ab, wobei die untere Schicht stahlig krystallin erstarrt. Der entstandene Äther wird mit überschüssigem Pentamethylenoxyd i. V. abdestilliert und das zurückbleibende Salz auf ausgeglühtem Tonscherben getrocknet. Ausbeute 4 g = 52% d. Th.

0,2434 g Subst.: 0,4752 g Nitron-BF_4.

$C_7H_{15}OBF_4$ (201,8) Ber. F 37,6 Gef. F 37,1

Das Äthyl-pentamethylen-oxonium-borfluorid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 45°. Es ist löslich in Methylenchlorid, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd. Es ist außerordentlich hygroskopisch und läßt sich daher nur schlecht durch Krystallisation reinigen.

Einwirkung von Pentamethylenoxyd auf Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat

Äthyl-pentamethylen-oxonium-hexachloroantimoniat,

$$\left[C_2H_5.O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2\right]SbCl_6$$

3,75 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat werden mit 3,5 g Pentamethylenoxyd (5,8 Mol) versetzt. Sehr bald wird die Mischung flüssig, um nach etwa 2 Stunden wieder krystallinisch zu erstarren. Nach dem Abdestillieren des entstandenen Äthers und des überschüssigen Pentamethylenoxyds erhält man 3,75 g des obigen Oxoniumsalzes = 92% d. Th. Das Salz krystallisiert aus Methylenchlorid in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 154—155° u. Zers. Es ist etwas schwerer löslich, als das Triäthyl-oxoniumsalz.

0,2481 g, 0,1021 g Subst.: 11,25, 12,9 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_7H_{15}OSbCl_6$ (449,5) Ber. Sb 27,1 C_2H_5 6,45 Gef. Sb 27,6 C_2H_5 6,1

Einwirkung von Dioxan auf Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat,

$$\left[O\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!O.\,C_2H_5\right]SbCl_6$$

4,4 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat (1 Mol) werden in der eben notwendigen Menge Äthylenchlorid gelöst und mit 1,9 g reinsten Dioxans (2 Mol), das mit der gleichen Menge Äthylenchlorid verdünnt ist, versetzt. Das Reaktionsgemisch wird kurz erwärmt, bis sich die klare, fast farblose Lösung zu verfärben beginnt, dann rasch abgekühlt und die sich abscheidenden perlmutterglänzenden Krystallrosetten abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther und anschließendem Trocknen i. V. erhält man 2,1 g des rein weißen Oxoniumsalzes vom Schmp. 156° u. Zers. Das Salz ist durchweg schwerer löslich, als das Triäthyloxoniumsalz, am besten löst es sich noch in Nitromethan. Aus Äthylenchlorid kann es umkrystallisiert werden.

0,2452 g Subst.: 32,70 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2846 g Subst.: 12,50 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{12}O_2SbCl_6$ (451,6)	Ber. Cl 47,55	Sb 26,98
	Gef. „ 47,29	„ 26,73

4. Darstellung von in Wasser schwerlöslichen tertiären Oxoniumsalzen durch Umsetzung der tertiären Oxonium-borfluoride mit Halogenosalzen in wäßriger Lösung

1. Trimethyloxonium-tetrachloroauriat, $[(CH_3)_3O]AuCl_4$, durch Eintragen des festen Trimethyloxonium-borfluorids in eine 10%ige Lösung von Goldchlorwasserstoffsäure. Gelbe, farnkrautartige Kryställchen vom Schmp. 133° u. Zers.; löslich in Acetonitril, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

206,11 mg Subst.: 127,43 mg Au.

$C_3H_9OAuCl_4$ (400)	Ber. Au 49,3	Gef. Au 49,0

2. Triäthyloxonium-tetrachloroauriat, $[(C_2H_5)_3O]AuCl_4$. Darstellung wie oben. Gelbliche Nadeln. Zur Reinigung löst man in Methylenchlorid und fällt mit Äther. Färbt sich bei 90° dunkel und schmilzt bei 92° u. Zers.

0,2010 g Subst.: 18,0 ccm n/10-Silbernitrat. — 197,10 mg Subst.: 87,8 mg Au.

$C_6H_{15}OAuCl_4$ (442)	Ber. Cl 32,1	Au 44,6
	Gef. „ 31,5	„ 44,5

3. Äthyl-pentamethylenoxonium-tetrachloroauriat, $\left[C_2H_5.O<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2\right]AuCl_4$, gelbes, mikrokrystallines Pulver.

96,22 mg Subst.: 41,88 mg Au.

$C_7H_{15}OAuCl_4$ (454) Ber. Au 43,4 Gef. Au 43,5

4. Triäthyloxonium-hexachloroplateat, $[(C_2H_5)_3O]_2PtCl_6$ orangegelbe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser und Acetonitril, unlöslich in Alkohol, Äther, Methylenchlorid und Nitrobenzol. Kann bei raschem Arbeiten aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol gefällt werden; zersetzt sich oberhalb 120°. Das Salz ist auch in festem Zustande nur kurze Zeit haltbar.

48,68 mg Subst.: 15,45 mg Pt.

$C_{12}H_{30}O_2PtCl_6$ (1347,4) Ber. Pt 31,8 Gef. Pt 31,7

5. Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat, $[(C_2H_5)_3O]SbCl_6$. 50 ccm einer gesättigten Kochsalzlösung werden mit 1 ccm Antimonpentachlorid versetzt und von dem Niederschlag abfiltriert. Zu der so erhaltenen Lösung fügt man so lange Triäthyloxonium-borfluorid in kleinen Portionen hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Man saugt ab, wäscht nacheinander mit Kochsalzlösung, Wasser, Alkohol und Äther und trocknet i. V. Das Salz krystallisiert aus Äthylenchlorid in langen Nadeln vom Schmp. 135° und ist mit dem weiter oben beschriebenen aus Epichlorhydrin bzw. Äthylenoxyd und Antimonpentachlorid-ätherat erhaltenen Oxoniumsalz identisch.

6. Triäthyloxonium-hexachlorostanneat, $[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$, entsteht beim Eintragen von Triäthyloxoniumborfluorid in eine Lösung von 5 g Zinntetrachloridhydrat in 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Unlöslich in Alkohol, Äther, Methylenchlorid, Acetonitril und Nitrobenzol, leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd. Aus dieser Lösung scheidet sich das Salz beim langsamen Zutropfenlassen von Äther in prächtigen Nadeln ab.

0,2069 g Subst.: 23,2 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,445 g Subst.: 9,7 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{12}H_{30}O_2SnCl_6$ (537,4) Ber. Cl 39,6 Sn 22,1
Gef. „ 39,8 „ 22,1

Das Salz zerfällt langsam schon bei Zimmertemperatur in Zinntetrachlorid-ätherat und Chloräthyl. Bei 45° ist dieser Zerfall in 5 Stunden vollständig. Das Salz besitzt daher keinen definierten Schmelzpunkt.

7. Triäthyloxonium-wismutjodid, $[(C_2H_5)_3O]BiJ_4$ und $[(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7$. 23,6 g Wismutnitrat werden mit wenig Wasser angerührt und so lange mit festem Natriumjodid versetzt, bis das zuerst ausfallende Wismutjodid wieder in Lösung gegangen ist. Dann wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. 10 g Triäthyloxonium-borfluorid werden in 33 ccm eiskaltem Wasser gelöst und sofort tropfenweise mit der obigen Lösung versetzt, solange noch eine Fällung eintritt. Der zuerst auftretende ziegelrote Niederschlag färbt sich bald über eine braune Zwischenstufe schön dunkelrot. Er wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Unter dem Mikroskop erscheint der Niederschlag fein krystallin.

0,1561 g Subst.: 0,5150 g Wismutchromirhodanid. — 0,4827 g Subst.: 22,4 ccm n/10-Silbernitrat.

$C_6H_{15}OBi_2J_7$ (1409) Ber. Bi 29,6 J 63,0 Gef. Bi 27,2 J 58,9

Verhältnis Bi:J = 2:7,08.

In der Kälte zersetzt sich das Salz langsam unter Abspaltung von Jodäthyl. Bei 60° geht dieser Zerfall so glatt vor sich, daß er zur Analyse verwandt werden kann. Das abgespaltene Jodäthyl wurde nach Vieböck durch Auffangen in Eisessig–Bromlösung bestimmt. 432,5 mg Subst.: 343,5 mg BiJ_3 und 19,9 ccm n/10-Thiosulfat = 51,7 mg JC_2H_5; ber. 362 mg BiJ_3 und 49,0 mg JC_2H_5.

Beim Arbeiten in der Kälte gelingt es auch, das Oxoniumsalz der Säure $HBiJ_4$ zu erhalten. 10 ccm der oben hergestellten Natriumwismutjodid-Lösung werden mit Alkohol bis zur auftretenden Trübung versetzt, in einer Kältemischung gekühlt und das sich ausscheidende Natriumwismutjodid abfiltriert. Das klare Filtrat wird, immer noch in der Kältemischung stehend, mit festem Triäthyl-oxoniumborfluorid versetzt, solange noch ein Niederschlag ausfällt. Die ziegelrote Fällung wird 6—7-mal mit sehr gut gekühltem Alkohol gewaschen und die überstehende Flüssigkeit vorsichtig mit einem Saugstäbchen abgesaugt. Darauf verdrängt man, immer noch unter guter

Kühlung, den Alkohol durch Äther und saugt letzteren i. V. ab. Auch in trockenem Zustand geht das Salz rasch unter Abspaltung von Äthyljodid und Äther in die rote Form über.

$$2[(C_2H_5)_3O]BiJ_4 = [(C_2H_5)_3O]Bi_2J_7 + C_2H_5J + (C_2H_5)_2O$$

Das Salz wurde daher sofort nach dem Absaugen mit Natronlauge zersetzt und das Verhältnis von Wismut zu Jod bestimmt.

x g Subst.: 37,7 ccm n/10-Silbernitrat, entsprechend 0,4785 g Jod. — x g Subst.: 0,5516 g $BiCr(CNS)_6$, entsprechend 0,1892 g Wismut.

Das Verhältnis von Wismut zu Jod wurde also wie 1:4,17 gefunden.

Ähnliche Fällungen wurden mit Natriumwismutjodid auch aus den wäßrigen Lösungen des Trimethyloxoniumborfluorids und des Äthyl-pentamethylenoxonium-borfluorids erhalten. Sie zeigen alle denselben Übergang von der ziegelroten zur tiefroten Form.

8. Triäthyloxonium-wismutchlorid, $[(C_2H_5)_3O]Bi_2Cl_7$. 40 ccm einer konz. Natriumchloridlösung werden in Kälte mit Wismuttrichlorid gesättigt und filtriert. Zu dieser Lösung gibt man so lange Triäthyloxonium-borfluorid, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die weiße Krystallmasse wird abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluß mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen i. V. über A-Kohle und Phosphorpentoxyd erhält man das bei 84° u. Zers. schmelzende Triäthyloxonium-wismutchlorid. Das Salz ist leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer löslich in Nitromethan und Nitrobenzol.

0,0760 g Subst.: 0,1205 g $BiCr(CNS)_6$. — 0,04183 g Subst.: 3,80 ccm n/10-Silbernitrat.

$C_6H_{15}OBi_2Cl_6$ (769,3)	Ber. Bi 54,5	Cl 32,3
	Gef. „ 54,38	„ 32,20

9. Triäthyloxonium-trijodomercuroat, $[(C_2H_5)_3O]HgJ_3$, entsteht durch Fällung einer wäßrigen Lösung von Triäthyloxonium-borfluorid mit einer Natriumquecksilberjodidlösung, die in 100 ccm 10 g Quecksilber enthält. Die Fällung erfolgt noch in sehr verdünnten Lösungen. So ergibt eine Auflösung von 0,1 g Triäthyloxonium-borfluorid in 2 Liter Wasser auf sofortigen Zusatz von 10 ccm der Natriumquecksilberjodidlösung sofort

eine Fällung. Das Salz scheidet sich meist mikrokrystallin ab, gelegentlich bildet es schöne gelbliche Blättchen, die sich zu treppenförmig abgestuften Würfeln zusammenlagern. Das Salz ist unlöslich in Methylenchlorid, Alkohol, Äther und Nitrobenzol, löslich in flüssigem Schwefeldioxyd.

Schon bei Zimmertemperatur zerfällt das Salz innerhalb 24 Stunden vollständig in Äther und Jodäthyl; hierbei färbt sich das gelbe Salz rot. Bei 50—60° tritt dieser Zerfall sehr rasch ein, so daß wir ihn zur Analyse des Salzes benutzten. Das Jodäthyl wurde durch Einleiten in Brom–Eisessig nach Vieböck bestimmt.

461,35 mg Subst.: 304,15 mg HgJ_2, 42,85 ccm n/10-Thiosulfat.

$C_6H_{15}HgJ_3$	Ber.	C_2H_5J	22,8	HgJ_2	66,4
	Gef.	„	22,2	„	66,0

Analoge Fällungen geben auch die übrigen weiter oben beschriebenen Trialkyloxonium-borfluoride mit Natriumquecksilberjodidlösung.

10. Triäthyloxonium-trichloromercuroat, $[(C_2H_5)_3O]HgCl_3$. Dieses sehr unbeständige Salz entsteht in Form eines weißen krystallinischen Niederschlages beim Eintragen von Triäthyloxonium-borfluorid in eine Auflösung von $HgCl_2$ in gesättigter Kochsalzlösung. Es wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther sofort analysiert.

52,5 mg Subst.: 3,67 ccm n/10-Silbernitrat.

$C_6H_{15}HgCl_3$ (410) Ber. Cl 25,9 Gef. Cl 24,8

11. Saures Triäthyloxonium-ferrocyanid, $[C_2H_5)_3O]_2H_2Fe(CN)_6 . 2\,H_2O$. Versetzt man eine angesäuerte Lösung von Natriumferrocyanid mit festem Triäthyloxonium-borfluorid, so scheidet sich ein saures Triäthyloxonium-ferrocyanid in Form stark lichtberechender, kleiner wohlausgebildeter Oktaeder ab. Das schwach gelbgrün gefärbte Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Aus der wäßrigen Lösung wird auf Zugabe von Natriumquecksilberjodidlösung das oben beschriebene Triäthyloxonium-trijodomercuroat gefällt. Das Salz ist nur kurze Zeit haltbar und zersetzt sich rasch unter Verfärbung. Der Eisengehalt wurde sowohl durch Verglühen, wie durch Tritation der Ferrocyanwasserstoffsäure bestimmt.

91,73 mg Subst.: 16,29 mg Fe_2O_3. — 212,3 mg Subst.: 19,2 ccm n/10-Silbernitrat.

$(C_2H_5)_3O_2H_2Fe(CN)_6$, $2\,H_2O$ (455,9) Ber. Fe 12,3 Gef. Fe 12,4, 12,6

III. Alkylierungen mit Hilfe tertiärer Oxoniumsalze

Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf Diäthylsulfoxyd

Diäthyl-oxäthyl-sulfoniumborfluorid,

$[(C_2H_5)_2SOC_2H_5]BF_4$

Das nach der Vorschrift von R. Pummerer[1]) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Diäthylsulfid in Eisessiglösung dargestellte Diäthylsulfoxyd konnten wir nicht eisessigfrei erhalten. Zur Abtrennung des Eisessigs behandelten wir das Rohprodukt nach Saytzeff[2]) in wäßriger Lösung mit Bariumcarbonat und gewannen auf diese Weise reines Diäthylsulfoxyd vom $Sdp._{15}$ 90° und dem Schmp. 13—14°. Pummerer gibt den Schmp. 5—6°, Spitaler[3]) einen solchen von 15° an.

13,5 g Triäthyloxonium-borfluorid werden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit 8,3 g Diäthylsulfoxyd übergossen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und trennt sich in zwei Schichten. Die untere Schicht erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Die Krystalle werden auf Ton gestrichen und im Vakuum getrocknet. Das Diäthyl-oxäthylsulfoniumborfluorid ist nur kurze Zeit haltbar. An der Luft zerfließt es sofort.

0,1323 g Subst.: 0,6210 g PbClF.

$C_6H_{15}SOBF_4$ Ber. F 34,2 Gef. F 34,1

Einwirkung von Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat auf Diäthylsulfoxyd

Diäthyl-oxäthyl-sulfonium-hexachloroantimoniat,

$[(C_2H_5)_2SOC_2H_5]SbCl_6$

8,2 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat werden mit 2 g Diäthylsulfoxyd versetzt. Die Reaktion setzt so stürmisch ein, daß gekühlt werden muß. Nach dem Erkalten wird der Äther im Vakuum abgesaugt. Der krystallinische Rückstand kann durch Auflösen in Methylenchlorid und Ausfällen mit

[1]) Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1407 (1910).

[2]) Liebigs Ann. Chem. **144**, 153 (1867).

[3]) Diss. Marburg 1925.

Chloroform bei −80° umkrystallisiert werden. Das Salz bildet dann Nadeln vom Schmp. 159° unter Zers. Das Salz ist sehr unbeständig und beginnt schon nach $^1/_2$ Stunde sich zu zersetzen. Auf eine Analyse wurde daher verzichtet.

Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf Trimethaminoxyd

Trimethyl-oxäthyl-ammoniumborfluorid,
$[(CH_3)_3N.OC_2H_5]BF_4$

5 g Triäthyloxonium-borfluorid werden in 2 ccm Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 2 g Trimethylaminoxyd in 10 ccm Methylenchlorid vereinigt. Die Mischung erwärmt sich, so daß gekühlt werden muß. Sie trennt sich dabei in zwei Schichten, deren untere nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und 4-maligem Digerieren mit Chloräthyl fest wird. Man streicht auf Ton und trocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd. Das Salz ist außerordentlich hygroskopisch und konnte nicht weiter gereinigt werden.

0,3025 g Subst.: 0,6537 g Nitron-BF_4.

$C_5H_{14}ONBF_4$ (190,9) Ber. F 39,8 Gef. F 41,1

Einwirkung von Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat auf Trimethaminoxyd

Trimethyl-oxäthyl-ammonium-hexachloroantimoniat,
$[(CH_3)_3N.OC_2H_5]SbCl_6$

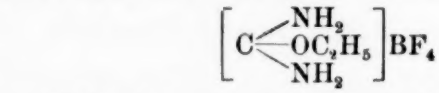
0,75 g Trimethylaminoxyd werden in 3 ccm Methylenchlorid gelöst und mit einer Auflösung von 4,4 g Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat in 15 ccm Methylenchlorid vermischt. Die Umsetzung tritt unter Aufsieden des Lösungsmittels ein. Beim Abkühlen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der jedoch nicht ganz einheitlich zu sein scheint. Die sofort ausgeführte Analyse zeigt, daß das entstandene Ammoniumsalz mit einer geringen Menge der Antimonpentachloridverbindung des Trimethylaminoxyds verunreinigt ist.

0,3588 g Subst.: 28,76 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2602 g Subst.: 12,6 ccm n/10-Jodlösung.

$C_5H_9ONSbCl_6$ (374,1) Ber. Cl 48,5 Sb 27,2
Gef. „ 48,2 „ 29,5

Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf Harnstoff

Borfluorwasserstoffsaurer O-Äthylisoharnstoff,



4,63 g Triäthyloxonium-borfluorid werden mit 1,46 g gut getrocknetem Harnstoff vermischt. Die anfangs trockne Mischung reagiert bald miteinander unter Verflüssigung. Nach dem Stehen über Nacht haben sich zwei klare Schichten gebildet, deren obere aus Äthyläther besteht, der im Vakuum abdestilliert wird. Der Rückstand zeigt keine Neigung zur Krystallisation. Das durch Fällen mit wäßriger Pikrinsäure erhaltene Pikrat krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 184—185° u. Zers.

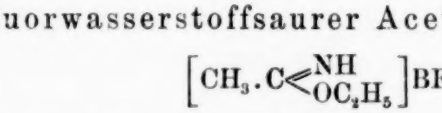
25,60 mg Subst.: 5,04 ccm N_2 (23°, 749,5 mm).

$C_9H_{11}O_8N_5$ (317) Ber. N 22,1 Gef. N 22,3

Zur Gewinnung des freien O-Äthylisoharnstoffs wird das borfluorwasserstoffsaure Salz in wenig Wasser gelöst, mit viel festem Ätzkali versetzt und 4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers zurückbleibende O-Äthylisoharnstoff zeigte den $Sdp._{15}$ 94,5° und den Erstarrungspunkt 38°, in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Ausbeute bei obigem Ansatz 1,46 g.

Einwirkung von Triäthyloxonium-borfluorid auf Acetamid

Borfluorwasserstoffsaurer Acetiminoäthyläther,



17 g Triäthyloxonium-borfluorid werden mit 5,27 g Acetamid (je 1 Mol.) vermischt. Nach kurzer Zeit verflüssigt sich das Gemisch und trennt sich in zwei Schichten. Der entstandene Äther wird im Vakuum abgesaugt und der zurückbleibende borfluorwasserstoffsaure Acetiminoäther mit Äther verrieben. Hierbei erstarrt er zu einer krystallinischen, äußerst hygroskopischen Masse, die nicht weiter gereinigt werden konnte.

85,90 mg Subst.: 6,35 ccm N_2 (19°, 748 mm). — 183,4 mg Subst.: 1,0723 g PbClF.

$C_4H_{10}ONBF_4$ (175)	Ber.	N 8,05	F 43,4
	Gef.	„ 8,5	„ 42,4

Einwirkung von Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat auf Benzonitril

13,6 g des obigen Oxoniumsalzes ($^1/_{20}$ Mol) werden mit 10,3 g Benzonitril ($^1/_{10}$ Mol) vermischt und in einem gut verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ist das gesamte Oxoniumsalz in Lösung gegangen und bald darauf (nach etwa 3 Tagen) haben sich große bis zu 3 cm lange Nadeln der Aluminiumchloridverbindung des Benzonitrils $C_6H_5.CN, AlCl_3$ abgeschieden. Nach 14 Tagen wird abgesaugt, mit wenig Äthylenchlorid gewaschen und die Krystalle i. V. getrocknet. Erhalten 9,5 g der sehr feuchtigkeitsempfindlichen Aluminiumchloridverbindung. Schmp. 96° bis 98°. Die Verbindung ist löslich in Benzol, Methylenchlorid und Nitrobenzol, schwer löslich in Äthylenchlorid und Chloroform.

0,2110 g Subst.: 26,71 ccm n/10-Silbernitrat. — 0,2099 g Subst.: 106,5 ccm n/10-$KBrO_3$.

$C_7H_5NAlCl_3$ (236,4)	Ber.	Cl 44,90	Al	11,41
	Gef.	„ 44,88	„	11,42

Zur Identifizierung des nebenher entstandenen Benzoesäure-äthylimidchlorids wird zweckmäßigerweise ein neuer Ansatz verwendet. Derselbe wird nach 6 Tagen auf 50 g Eis gegossen und das sich abscheidende Öl mit Methylenchlorid aufgenommen. Das entstandene Benzoesäure-äthylamid wird der Methylenchloridlösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 25 ccm 25%iger Salzsäure entzogen, die Salzsäure mit 100 ccm Wasser verdünnt und die Lösung erschöpfend mit Äther extrahiert. Durch Abdestillieren des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus 25 ccm Benzin + 10 ccm Äther erhält man 1,74 g Benzoesäure-äthylamid vom Schmelzpunkt 68—71°, nach dem Sublimieren 70—71°.

24,27 mg Subst.: 1,95 ccm N_2 (20,2°, 740 mm).

$C_9H_{11}ON$ (149)	Ber.	N 9,39	Gef.	N 9,16

In ähnlicher Weise wurden aus Anissäurenitril, Phenylessigsäurenitril und Zimtsäurenitril die Äthylamide der entsprechenden Säuren erhalten.

Außer den beschriebenen Versuchen sind noch eine Reihe Alkylierungen von Carbonylverbindungen wie Campher, Dimethylpyron, Cumarin, Dibenzalaceton und ähnlichen zweifach ungesättigten Ketonen mit den Triäthyloxoniumsalzen der Aluminium- und Antimon-chlorwasserstoffsäure ausgeführt worden. Sie bieten aber gegenüber den in der ersten Mitteilung beschriebenen Alkylierungen mit dem Triäthyloxoniumborfluorid nichts grundsätzlich Neues. Hinsichtlich der Beschreibung dieser Versuche sei daher auf die Dissertationen von G. Willfang und H. Gold verwiesen.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B. Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 4. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany